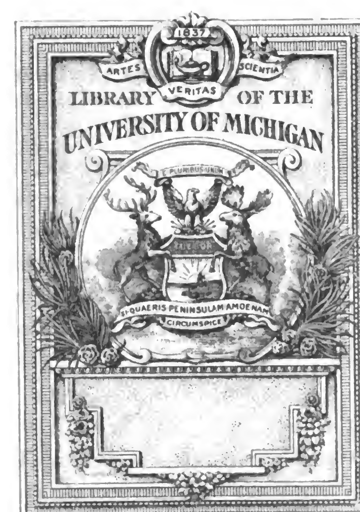
Thermodyna...

Woldemar Voigt

ert



un … nheitlich
an … Einzel-
da … Grund-
lag … rbinden.
Di … nur für
de … Fächern,
die … h unter-
ric … sondern
eig … Studium,
be … Dabei
wi … r Tech-
nik … n Masse
Re …

Ausführliche Prospekte durch jede Buchhandlung oder direkt von der G. J. Göschen'schen Verlagshandlung in Leipzig.

Verzeichnis

der erschienenen und projektierten Bände der

„Sammlung Schubert".

Erschienen sind bis April 1903:

Band I: **Elementare Arithmetik und Algebra** von Prof. Dr. Hermann Schubert in Hamburg. Mk. 2.80.

„ II: **Elementare Planimetrie** von Prof. W. Pflieger in Münster i. E. Mk. 4.80.

„ III: **Ebene und sphärische Trigonometrie** von Dr. F. Bohnert in Hamburg. Mk. 2.—.

„ IV: **Elementare Stereometrie** von Dr. F. Bohnert in Hamburg. Mk. 2.40.

„ V: **Niedere Analysis I. Teil: Kombinatorik, Wahrscheinlichkeitsrechnung, Kettenbrüche und diophantische Gleichungen** von Prof. Dr. Hermann Schubert in Hamburg. Mk. 3.60.

„ VI: **Algebra mit Einschluss der elementaren Zahlentheorie** von Dr. Otto Pund in Altona. Mk. 4.40.

„ VII: **Ebene Geometrie der Lage** von Prof. Dr. Rud. Böger in Hamburg. Mk. 5.—.

„ VIII: **Analytische Geometrie der Ebene** von Prof. Dr. Max Simon in Strassburg. Mk. 6.—.

„ IX: **Analytische Geometrie des Raumes I. Teil: Gerade, Ebene, Kugel** von Prof. Dr. Max Simon in Strassburg. Mk. 4.—.

„ X: **Differentialrechnung** von Prof. Dr. Franz Meyer in Königsberg. Mk. 9.—.

„ XII: **Elemente der darstellenden Geometrie** von Dr. John Schröder in Hamburg. Mk. 5.—.

„ XIII: **Differentialgleichungen** von Prof. Dr. L. Schlesinger in Klausenburg. Mk. 8.—.

„ XIV: **Praxis der Gleichungen** von Prof. C. Runge in Hannover. Mk. 5.20.

„ XIX: **Wahrscheinlichkeits- und Ausgleichungsrechnung** von Dr. Norbert Herz in Wien. Mk. 8.—.

„ XX: **Versicherungsmathematik** von Dr. W. Grossmann in Wien. Mk. 5.—.

„ XXV: **Analytische Geometrie des Raumes II. Teil: Die Flächen zweiten Grades** von Prof. Dr. Max Simon in Strassburg. Mk. 4.40.

Wenden!

Band XXVII: **Geometrische Transformationen I. Teil: Die projektiven Transformationen nebst ihren Anwendungen** von Professor Dr. Karl Doehlemann in München. Mk. 10.—

„ XXXI: **Theorie der algebraischen Funktionen und ihrer Integrale** von Oberlehrer E. Landfriedt in Strassburg. Mk. 8.50.

„ XXXIV: **Liniengeometrie mit Anwendungen I. Teil** von Prof. Dr. Konrad Zindler in Innsbruck. Mk. 12.—.

„ XXXV: **Mehrdimensionale Geometrie I. Teil: Die linearen Räume** von Prof. Dr. P. H. Schoute in Groningen. Mk. 10.—.

„ XXXIX: **Thermodynamik I. Teil** von Prof. Dr. W. Voigt in Göttingen. Mk. 10.—.

„ XL: **Mathematische Optik** von Dr. J. Classen in Hamburg. Mk. 6.—.

„ XLVI: **Thetafunktionen und hyperelliptische Funktionen** v. Oberlehrer E. Landfriedt in Strassburg. Mk. 4.50.

In Vorbereitung bezw. projektiert sind:

Integralrechnung von Prof. Dr. Franz Meyer in Königsberg.
Elemente der Astronomie von Dr. Ernst Hartwig in Bamberg.
Mathematische Geographie von Dr. Ernst Hartwig in Bamberg.
Anwendungen der darstellenden Geometrie von Prof. Erich Geyger in Kassel.
Geschichte der Mathematik von Prof. Dr. A. v. Braunmühl und Prof. Dr. S. Günther in München.
Dynamik von Prof. Dr. Karl Heun in Karlsruhe.
Technische Mechanik von Prof. Dr. Karl Heun in Karlsruhe.
Geodäsie von Prof. Dr. A. Galle in Potsdam.
Allgemeine Funktionentheorie von Dr. Paul Epstein in Strassburg.
Räumliche projektive Geometrie.
Geometrische Transformationen II. Teil von Prof. Dr. Karl Doehlemann in München.
Theorie der höheren algebraischen Kurven.
Allgemeine Theorie der Raumkurven und Flächen I u. II von Prof. Dr. Victor Kommerell in Reutlingen und Prof. Dr. Karl Kommerell in Heilbronn.
Elliptische Funktionen von Dr. Paul Epstein in Strassburg.
Theorie u. Praxis d. Reihen v. Prof. C. Runge in Hannover.
Invariantentheorie von Prof. Dr. Jos. Wellstein in Giessen.
Mehrdimensionale Geometrie II. Teil von Prof. Dr. P. H. Schoute in Groningen.
Liniengeometrie II. Teil von Prof. Dr. Konrad Zindler in Innsbruck.
Kinematik von Prof. Dr. Karl Heun in Karlsruhe.
Potentialtheorie von Oberlehrer Grimsehl in Hamburg.
Theorie der Elektrizität und des Magnetismus I und II von Dr. J. Classen in Hamburg.

Sammlung Schubert XXXIX

Thermodynamik

von

Dr. W. Voigt

o. ö. Professor der theoretischen Physik an der Universität Göttingen

I. Band

Einleitung: Thermometrie, Kalorimetrie, Wärmeleitung. —
Erster Teil: Thermisch-mechanische Umsetzungen

Mit 43 Figuren

Leipzig

G. J. Göschensche Verlagshandlung

1903

Spamersche Buchdruckerei, Leipzig.

Lord Kelvin
(William Thomson)

zugeeignet.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.

I. Teil.

Thermisch-mechanische Umsetzungen.

I. Kapitel.

Die Gleichung der Energie und das mechanische Wärmeäquivalent.

I. Abschnitt. Mechanik eines Massenpunktes.

II. Abschnitt. Mechanik eines Punktsystems.



Seite

Zusammenstellung der im folgenden konsequent benutzten Bezeichnungen.

M, m Massen, V (Gesamt-)Volumen, v Volumen der Masseneinheit, $\varrho = 1/v$ Dichte, μ Molekulargewicht.

ϑ, τ Temperaturen in Centigraden, erstere auf den absoluten, letztere auf einen beliebigen, z. B. den Celsiusschen Nullpunkt bezogen.

K (X, Y, Z) Kraft mit ihren Komponenten.

K' (X', Y', Z') körperliche Kraft (auf die Volumeneinheit bezogen)

$\overline{K}$ ($\overline{X}$, $\overline{Y}$, $\overline{Z}$) Oberflächen- oder Druckkraft (auf die Flächeneinheit bezogen).

X_x, Y_y, Z_z, $Y_z = Z_y$, $Z_x = X_z$, $X_y = Y_x$ die Komponenten der letzteren gegen Flächenelemente normal zu den Koordinatenachsen; in kürzerer Bezeichnung $X_1, \ldots X_6$.

p allseitig gleicher Druck; P, S einseitiger Druck oder Zug.

x_x, y_y, z_z, $y_z = z_y$, $z_x = x_z$, $x_y = y_x$ die Deformationsgrößen; in kürzerer Bezeichnung $x_1, \ldots x_6$.

Ψ lebendige Kraft, Φ inneres Potential.

E Energie eines Systems, ε diejenige der Massen-, ε' der Volumeneinheit.

d, δ Differentiations- resp. Variationszeichen.

$đ$, $\boldsymbol{\delta}$ Diminutivzeichen.

dk Raum-, do Flächen-, dq Querschnittselement.

$đA$ zugeführte unendlich kleine Arbeit, $đa$ bei Reduktion auf die Massen-, $đa'$ bei Reduktion auf die Volumeneinheit.

$đW$ zugeführte Wärme in kalorischem Maße.

J mechanisches Wärmeäquivalent.

$đ\Omega$ zugeführte Wärme in mechanischem Maße, $đ\omega$ bei Reduktion auf die Massen-, $đ\omega'$ bei Reduktion auf die Volumeneinheit.

H Entropie eines Systems, η der Massen-, η' der Volumeneinheit.

c spezifische Wärme in kalorischem, γ in mechanischem Maße, γ' bei Reduktion auf die Volumeneinheit; c_p, γ_p spezifische Wärme bei konstantem Druck, c_v, γ_v bei konstantem Volumen; $\varkappa = c_p/c_v = \gamma_p/\gamma_v$.

l latente Wärme in kalorischem, λ in mechanischem Maße.

j Stromdichte der Wärme in kalorischem, i in mechanischem Maße; j_n, i_n Komponenten von j, i nach der Richtung n.

l_{hk} thermische Leitfähigkeitskonstante in kalorischem, λ_{hk} in mechanischem Maße.

Ξ und Z erstes und zweites thermodynamisches Potential eines Systems, ξ und ζ der Massen-, ξ' und ζ' der Volumeneinheit.

B die Konstante des Boyle-Gay Lussacschen Gesetzes; $B\mu = R$.

Bemerkung. Formeln desselben Kapitels werden im allgemeinen bloß durch Angabe der Nummer, solche anderer Kapitel durch Angabe von Nummer und Seite zitiert.

Einleitung.

I. Abschnitt.

Thermometrie.

---

§ 1. Das Grundprinzip der Temperaturmessung.

Während eine zahlenmäßige Bestimmung von Längen und damit in Zusammenhang stehenden räumlichen Gebilden, wie auch von Massen, bereits im Altertum in befriedigender Weise geübt wurde, und in jener Epoche selbst bezüglich der Messung von Zeiten beachtenswerte Ansätze schon vorhanden waren, hat es geraume Zeit gedauert, bis der gleiche Schritt bezüglich der Wärmezustände gelang. Unzweifelhaft liegt in dem Unterschiede der Wärmezustände zweier Körper, von dem uns unser Temperatursinn Kunde gibt, etwas den räumlichen und den zeitlichen Abständen Analoges, aber das zur Messung der letzteren führende Verfahren, nämlich die Ausfüllung der Abstände durch eine Aneinanderreihung geeigneter kleinerer Normalgrößen oder Einheiten, ist hier nicht anwendbar. Die Messung von Temperaturen gelang in der Tat erst, nachdem man sie durch Einführung eines neuen Prinzipes auf die Messung von Längen zurückgeführt hatte, ein Prinzip, dessen Heranziehung man Galilei*) verdankt.

Die Erfahrung zeigt, daß in beliebigen Wärmezuständen befindliche und sich berührende Körper im allgemeinen auf-

*) S. Burckhardt, Erfindung des Thermometers, Basel 1867.



einander einwirken, derart, daß der uns kälter erscheinende erwärmt, der uns wärmer erscheinende abgekühlt wird. Um diesen Vorgang genauer zu studieren, hat man die thermische Wechselwirkung mit anderen Körpern möglichst zu beseitigen; dies gelingt bekanntlich durch Umgeben der Versuchskörper mit geeigneten Hüllen soweit, daß es als physikalisch zulässig gelten darf, die Isolation als vollkommen erreicht zu denken. So gelangt man zu dem Resultat, daß zwei sich berührende, nach außen thermisch isolierte Körper schließlich einen Gleichgewichtszustand annehmen. Dasselbe gilt, wenn man eine beliebige Anzahl von Körpern A, B, C, ... vereinigt, woraus wir schließen, daß, wenn A mit B und A mit C im Gleichgewicht ist, dasselbe von B mit C gilt. Wir können daher widerspruchslos die Wärmezustände, die Temperaturen, welche zwei oder mehr im Gleichgewicht miteinander stehende Körper besitzen, als einander gleich bezeichnen.

Das durch Galilei eingeführte und später in der verschiedensten Weise benutzte Messungsprinzip besteht nun in der Anwendung eines bestimmten Normalkörpers, eines Thermometers, der die Eigenschaft hat, durch eine Änderung seiner Temperatur in irgend einer anderen Weise derart verändert zu werden, daß der Grad dieser Veränderung durch Längenmessungen feststellbar ist; dieses Thermometer wird mit den zu untersuchenden Körpern in thermisches Gleichgewicht gesetzt und aus seinem Verhalten auf den Wärmezustand jener geschlossen.

So gelingt zunächst ohne weiteres die Feststellung, ob zwei selbst nicht wechselwirkende Körper gleiche Temperaturen besitzen; es gelingt auch der zahlenmäßige Ausdruck einer Temperaturdifferenz zwischen verschiedenen Körpern, wenn man jener meßbar veränderlichen Eigenschaft des Thermometerkörpers irgend eine Skala auferlegt. Indessen hat eine solche Messung doch eine wesentlich andere Bedeutung, als die einer Zeit oder einer Länge. Die letzteren Größen werden durch die Messung als Summen von untereinander gleichwertigen Einheiten dargestellt, während über die Wertigkeit der Thermometergrade zunächst gar nichts zu sagen, das thermische Verhältnis zweier Schritte, die, von verschiedenen Temperaturen beginnend, durch die gleiche Gradzahl ausgedrückt werden, zunächst

völlig unklar ist. Es genügt demgemäß auch zur exakten Definition eines Temperaturschrittes nicht, eine Anzahl von Graden anzugeben, die er beträgt; man muß außerdem den Wärmezustand fixieren, von dem aus sie zu rechnen sind.

§ 2. Volumenthermometer.

Die älteren Thermometer waren Volumenthermometer, d. h. die Meßkörper waren so gewählt, daß man an ihnen die mit wachsender Temperatur eintretenden Volumenvergrößerungen bequem beobachten konnte; eine in ein geeignetes Gefäß eingeschlossene Flüssigkeit, entweder der großen Ausdehnung wegen Luft oder des hohen Siedepunktes und tiefen Gefrierpunktes wegen Quecksilber, erschien am geeignetsten. Gleichen (scheinbaren) Volumenänderungen ordnete man gleiche Temperaturschritte zu, und zwei leicht immer wieder herstellbaren Wärmezuständen legte man bestimmte runde Temperaturzahlen bei, so nach Celsius' Vorgang den Zuständen des unter Atmosphärendruck frierenden und siedenden Wassers die Zahlen 0 und 100.

Hierdurch ergibt sich dann für die einem beobachteten Volumen V des Thermometers entsprechende Temperatur τ folgende Bestimmung. Nach der ersten Festsetzung ist, wenn μ und ν Konstanten bezeichnen,

$$V = \mu + \nu\tau,$$

nach der zweiten, wenn die im Zustande frierenden und siedenden Wassers beobachteten Volumina V_0 und V_{100} sind,

$$V_0 = \mu, \quad V_{100} = \mu + 100\,\nu;$$

hieraus folgt dann

$$\tau = \frac{V - V_0}{V_{100} - V_0} \cdot 100. \tag{1}$$

Die nach rein praktischen Gesichtspunkten getroffene Wahl von Quecksilber als Thermometerflüssigkeit schien indessen, als sich herausstellte, daß die mit seiner Benutzung erhaltene Thermometerskala merklich von denjenigen abweicht, die andere Flüssigkeiten liefern, einigermaßen bedenklich. Nachdem festgestellt worden war, daß eine große Zahl von Gasen in weiten Bereichen äußerst nahe gleiche

thermische Ausdehnung zeigen, glaubte man eine geringere Willkürlichkeit zu begehen und vielleicht deshalb auch zu einfacheren Gesetzmäßigkeiten im Gebiete der Wärmelehre zu kommen, wenn man als Thermometerflüssigkeit eines dieser Gase benutzte.

§ 3. Das Gesetz von Boyle-Gay Lussac und das Gasthermometer.

Das Verhalten der Gase bei veränderlichem Volumen V, Druck p, Temperatur τ (letztere zunächst durch das Quecksilberthermometer definiert) wird nach den Beobachtungen von Boyle-Mariotte und Gay Lussac in hinreichender Entfernung von ihrem Kondensationspunkt mit großer Annäherung dargestellt durch die Formel

$$(2) \qquad Vp = MB(a+\tau,)$$

worin M die Masse des benutzten Gases, B eine seiner Substanz individuelle und a eine allen Gasen gemeinsame Konstante bezeichnet. Hieraus folgt durch Differentiation bei konstantem Druck oder bei konstantem Volumen, falls man die konstant gehaltene Variable je durch einen Index andeutet,

$$(3) \qquad \frac{d_p V}{V} = \frac{d\tau}{a+\tau}, \quad \frac{d_V p}{p} = \frac{d\tau}{a+\tau};$$

die Koeffizienten der relativen thermischen Volumen- wie der thermischen Druckänderung sind also von der Gasart völlig unabhängig, und zwar beide gleich $1/(a+\tau)$.

Betrachtet man die empirische Formel (2) als streng gültig, so ist damit eine neue Temperaturskala gegeben, auf die man die Schlüsse von S. 3 anwenden kann, die Skala des Gas- oder Luftthermometers. Aus praktischen Gründen unterwirft man indessen neuerdings nicht die Volumenänderungen bei konstantem Druck, sondern die Druckänderungen bei konstantem Volumen der Messung, definiert also eine Temperatur nach Celsiusgraden anstatt durch (1) lieber durch

$$(4) \qquad \tau = \frac{p - p_0}{p_{100} - p_0} \cdot 100.$$

Das in Formel (2) auftretende Aggregat

$$a + \tau = \vartheta \tag{5}$$

stellt eine Temperatur in Celsiusgraden, aber von einem um a^0 nach der negativen Seite verschobenen Nullpunkt gerechnet, dar. Diese sogenannte absolute Temperatur ist nach (2) physikalisch dadurch definiert, daß ein jenem Gesetz bis zur Temperatur $\vartheta = 0$ folgendes Gas in diesem Zustand bei endlichem Volumen verschwindenden Druck ausüben, bei endlichem Drucke verschwindendes Volumen besitzen würde. a hat nach der Beobachtung (falls man τ in Celsiusgraden rechnet) den Wert von nahezu 273.

Wir werden weiterhin bei allgemeinen Entwickelungen mit dieser absoluten Temperatur ϑ rechnen, weil eine große Zahl von Gesetzen sich dadurch einfacher darstellt, als bei Zugrundelegung des Celsiusschen Nullpunktes. Da ϑ und τ sich nur durch eine additive Konstante unterscheiden, so ist natürlich $d\vartheta = d\tau$. Bei gewissen speziellen Beobachtungen ist es allgemein üblich, den Celsiusschen Nullpunkt zu benutzen, und wir werden uns dann auch der Bezeichnung τ bedienen; ebenso, wenn die Temperatur in Celsiusschen Einheiten von irgend einem anderen Anfangspunkt aus gerechnet wird, der von dem absoluten Nullpunkt verschieden ist. —

Die Einrichtung des modernen Luftthermometers*) veranschaulicht Fig. 1. Das geräumige Thermometergefäß G aus Glas oder Porzellan ist durch ein enges, etwa aus Kupfer gefertigtes Rohr R mit dem Manometer M verbunden, dessen rechter Meniskus bei der Beobachtung stets auf einer bestimmten Stelle S gehalten wird, um dem abgeschlossenen Gasvolumen stets gleiche Größe zu geben — natürlich abgesehen von der thermischen Ausdehnung von G, die in Rechnung zu setzen ist. Die beiden Röhren des Manometers sind durch einen biegsamen Schlauch verbunden.

Diese Einrichtung, bei der zwar der überwiegende Teil, aber doch nicht das Ganze des als Meßkörper dienenden Gases auf der zu bestimmenden Temperatur gehalten wird, gibt Veranlassung zu der auch an sich

*) Jolly, Pogg. Ann. Jubelband, S. 82, 1874.

interessanten Frage, wie sich der Druck eines Gases, das an verschiedenen Stellen verschiedene Temperaturen besitzt, berechnen läßt.

Für eine Gasmenge m_h, die ein Volumen V_h bei der Temperatur ϑ_h erfüllt, gilt nach (2)

$$(6) \qquad \frac{p V_h}{\vartheta_h} = m_h B;$$

für ein Gasquantum, das im mechanischen Gleichgewicht steht, also konstantem Druck unterliegt und sich durch ver-

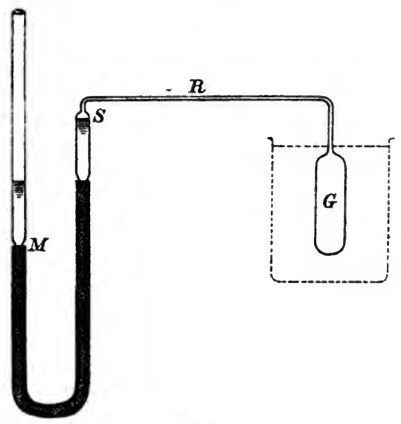


Fig. 1.

schiedene Räume mit verschiedenen Temperaturen erstreckt, folgt hieraus

$$(7) \qquad p \sum \frac{V_h}{\vartheta_h} = B \Sigma m_h,$$

wo die Summen Σ über das ganze Gas zu erstrecken sind. Wird dieselbe Gasmenge in andere Räume V_h' mit anderen Temperaturen ϑ_h' übergeführt, so entsteht in denselben ein Druck p', der wegen der Unveränderlichkeit des Wertes $B \Sigma m_h$ gegeben ist durch

$$p' \sum \frac{V'_h}{\vartheta'_h} = p \sum \frac{V_h}{\vartheta_h}. \tag{8}$$

Im Falle stetig veränderlicher Temperaturen wird hieraus

$$p' \int \frac{dV'}{\vartheta'} = p \int \frac{dV}{\vartheta} = B \int dm, \tag{9}$$

die Integrale über die beiden, nacheinander vom Gase erfüllten Räume erstreckt. Diese Formeln enthalten u. a. auch die vollständige Theorie des Luftthermometers.

Beiläufig mag erwähnt werden, daß Gase, die in erheblicher Entfernung vom Kondensationspunkt der Formel (2) sehr vollständig genügen, bei Annäherung an denselben Abweichungen zeigen, die durch eine von van der Waals*) aufgestellte Formel mit zwei weiteren Konstanten α und β

$$\left(p + \frac{\alpha}{V}\right)(V - \beta) = MB\vartheta \tag{10}$$

in ziemlich großer Annäherung wiedergegeben werden.

§ 4. Galvanische Thermometer.

Das Luftthermometer gilt in der Praxis noch immer als das Normalinstrument, andere Thermometer werden nach ihm geeicht. So insbesondere diejenigen wertvollen Instrumente, welche die thermische Veränderung galvanischer Eigenschaften des Meßkörpers der Temperaturbestimmung zu Grunde legen.

In einem aus zwei Metallen hergestellten geschlossenen Leiterkreis entsteht ein Strom, wenn die beiden Lötstellen auf verschiedenen Temperaturen gehalten werden;**) läßt man die Temperatur der einen Lötstelle konstant und ändert die der anderen, so variiert die Stromstärke mit deren Temperatur, und ihre Beobachtung kann zu einer Temperaturbestimmung dienen.***) Ist ein solches Thermoelement (oder eine aus hintereinander geschalteten Elementen bestehende

*) Van der Waals, Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes; London 1873, Übers. Leipzig 1881 und 1899.

**) Seebeck, Gilberts Annalen, B. 73, S. 115 u. 430, 1823.

***) S. H. Becquerel, Compt. Rend. T. 133, S. 800, 1901.

Batterie, deren abwechselnde Lötstellen je auf der konstanten und auf der zu bestimmenden Temperatur gehalten sind) durch Vergleichung mit einem Luftthermometer geeicht, so stellt es wegen seiner geringen Masse und der Größe seines thermischen Anwendungsbereiches ein in vielen Fällen besonders geeignetes Thermometer dar.

Der galvanische Widerstand der Metalle nimmt mit wachsender Temperatur zu.*) Besteht also die Schließung einer galvanischen Kette mit der konstanten elektromotorischen Kraft E aus einem auf konstanter Temperatur gehaltenen Teil mit dem Widerstand W und einem wechselnden Temperaturen ausgesetzten Teil mit dem Widerstand w, so wird nach dem Ohmschen Gesetz die Stromstärke J gegeben sein durch

$$J = \frac{E}{W + w}; \tag{11}$$

J hängt durch w von der Temperatur ab, und nach vorheriger Graduierung des Systems mit Hilfe eines Luftthermometers kann man seine Messung zu einer Temperaturbestimmung verwenden. Kleine Masse und Widerstandsfähigheit gegen hohe Temperaturen stellen die Vorteile auch dieser Einrichtung dar. Mit Widerständen in Form äußerst dünner mit Ruß überzogener Streifchen ist sie als Bolometer besonders von Langley**) bei Untersuchungen über Wärmestrahlung angewandt worden.

Zum Schlusse mag daran erinnert werden, daß die bei allen diesen Thermometern benutzte Skala eine willkürliche ist, deren Auswahl außer durch praktische Rücksichten nur durch ein allgemeines Gefühl für das vermutlich Einfachste bestimmt worden ist. Eine ganz andere tiefer begründete Definition einer Temperaturskala auf Grund allgemeiner Sätze der Wärmetheorie werden wir später kennen lernen.

---

*) S. z. B. Matthiesen und v. Bose, Pogg. Ann., Bd. 115, S. 353. 1862.

**) Langley, Chem. News. Bd. 43, S. 6. 1881.

II. Abschnitt.

Kalorimetrie.

---

§ 5. Das Wärmefluidum und die Wärmeeinheit.

Was den Vorgang des oben besprochenen Wärmeausgleiches zwischen verschieden temperierten Körpern oder verschieden temperierten Teilen desselben Körpers angeht, so zeigt die Erfahrung, daß man ihn in einer gewissen Annäherung unter dem Bilde der Bewegung einer unzerstörbaren Flüssigkeit behandeln kann. Von diesem Wärmefluidum ist in den heißeren Körpern relativ mehr vorhanden, als in den kälteren von derselben Substanz, und ebenso, wie zwischen zwei mit Luft von verschiedener Dichte gefüllten Gefäßen bei Herstellung einer Verbindung eine Strömung einsetzt und andauert, bis die Dichtigkeiten gleich geworden sind, so dauert eine Wärmeströmung zwischen verschiedenen Körpern oder Körperteilen an, bis die Temperaturen ausgeglichen sind. Die anschauliche Erklärung der augenfälligsten thermischen Vorgänge hat dieser besonders von Black*) eingeführten Hypothese eine lange andauernde Beliebtheit verliehen.

Wird einem homogenen Körper von der Masse M ein unendlich kleines Quantum Wärme, das wir, um es von dem Differential dF einer Funktion F zu unterscheiden, mit $\bar{d}W$ bezeichnen, zugeführt, und erfährt derselbe dadurch eine gleichförmige Temperaturerhöhung $d\vartheta$, so ist natürlich $d\vartheta$ eine Funktion von $\bar{d}W$. Da aber diese Wärmemenge nur durch die von ihr bewirkte Temperaturänderung definiert wird, so darf man eine Proportionalität zwischen beiden annehmen

*) Black, Vorlesungen über Chemie. Übers. Hamburg 1804.

und, indem man noch die plausible und in ihren Konsequenzen mit der Beobachtung vereinbare Hypothese einführt, daß die Erwärmung der doppelten Masse um den gleichen Betrag die doppelte Wärmemenge erfordert, setzen

$$\text{(12)} \qquad \bar{d}\, W = Mc\,d\vartheta = Mc\,d\tau,$$

wobei c einen von $\bar{d}\, W$, M, $d\vartheta$ resp. $d\tau$ unabhängigen, aber jedenfalls von ϑ abhängigen Faktor bezeichnet.

Massen, Temperaturen und Wärmemengen betrachtet man (neben Längen und Zeiten) als Fundamentalgrößen, c ist sonach eine zusammengesetzte oder abgeleitete Größe und ihr Aufbau aus den Fundamentalgrößen, deren Gattung resp. mit m, τ und w bezeichnet werden mag, ihre sogenannte Dimension $[c]$, ist durch die Formel veranschaulicht

$$\text{(13)} \qquad [c] = wm^{-1}\tau^{-1}.$$

Für Massen (wie Längen und Zeiten) werden die Einheiten in der Mechanik festgestellt, und man benutzt bei wissenschaftlichen Untersuchungen als Masseneinheit das Gramm (gr), bei technischen Rechnungen das Kilogramm (kg). Als Temperatureinheit wird in beiden Fällen der (durch das Luftthermometer definierte) Celsiusgrad geführt. Die Einheit einer Wärmemenge ist sonach zunächst noch verfügbar und wird dadurch bestimmt, daß man dem Faktor c bei irgend einem durch Formel (12) dargestellten Vorgang einen willkürlichen Zahlwert beilegt, wobei zu beachten ist, daß dieser Wert keine unbenannte Zahl ist, also für verschiedene Einheitssysteme von M und ϑ verschiedene Werte besitzen kann.

Man ist übereingekommen, sowohl in dem wissenschaftlichen, als in dem technischen Maßsystem c für Wasser von bestimmter Temperatur (ehedem bei 0^{0} Celsius, neuerdings bei $+15^{0}$ Celsius) u. zw. wenn die Erwärmung unter Atmosphärendruck geschieht, gleich Eins zu setzen. Die Einheiten von W stehen nach (12) im Verhältnis der Masseneinheiten und werden Kalorien — genauer Gramm- und Kilogrammkalorie — genannt. Eine Kalorie ist hiernach (etwas ungenauer, indem man den unendlich kleinen Temperaturzuwachs $d\tau$ bis auf einen Temperaturgrad erweitert), als die Wärmemenge definiert, welche nötig ist, um die Masseneinheit Wasser von 15^{0} auf 16^{0} Celsius zu erwärmen, dividiert durch die Masseneinheit und die Temperatureinheit.

§ 6. Die spezifischen und die Umwandlungswärmen.

Nachdem hierdurch die Wärmeeinheit definiert ist, muß c für Wasser unter anderen, als den oben festgesetzten Umständen, und ebenso für jede andere Substanz durch Beobachtungen bestimmt werden, die nach der Formel

$$c = \frac{dW}{M d\tau} \tag{14}$$

zu berechnen sind. Man nennt c in wenig glücklicher Weise die spezifische Wärme der Substanz, ein Name, der dadurch entstanden ist, daß man diese Größe ehedem für eine der Substanz allein (wenigstens bei einer bestimmten Temperatur) individuelle Konstante hielt. Später hat man erkannt, daß diese sogenannte spezifische Wärme mehr oder weniger von den Nebenänderungen der Substanz, insbesondere von den mechanischen Vorgängen, abhängt, welche die Erwärmung begleiten. Dieselbe Wärmemenge kann z. B. einem Gasquantum ganz verschiedene Temperaturerhöhungen erteilen, je nachdem mit der Wärmezuführung gleichzeitig eine Kompression oder eine Dilatation des Gases vorgenommen wird; c kann hierbei für dasselbe Gas größere oder kleinere, positive oder negative, selbst verschwindende und unendliche Werte annehmen, ist also keineswegs eine Konstante oder eine Funktion der Temperatur allein, sondern noch von ganz anderen Umständen abhängig. Spezielle Werte von großer theoretischer und praktischer Bedeutung werden erhalten, wenn man das Gas bei der Temperaturänderung entweder auf konstantem Volumen oder auf konstantem Druck erhält, d. h. also dasselbe entweder in ein starres Gefäß einschließt oder sich gegen einen konstant belasteten, reibungslos verschiebbaren Stempel ausdehnen läßt; diese speziellen Werte von c werden durch die Symbole c_v und c_p bezeichnet. Der Unterschied zwischen c_p und c_v ist bei Gasen sehr beträchtlich, c_p/c_v erreicht den Wert 5/3; bei Flüssigkeiten und festen Körpern, wo natürlich ganz dieselben Bemerkungen Anwendung finden, ist c_p/c_v im allgemeinen nur um einige Prozente von Eins verschieden.

Der oben erwähnte Fall, daß eine zugeführte Wärmemenge einem Körper überhaupt keine Temperaturerhöhung erteilt, die spezifische Wärme c also unendlich wird, tritt

auch dann ein, wenn der Körper auf dem Punkt ist, seinen Aggregatzustand zu ändern oder (wie gewisse Elemente, z. B. Schwefel) in eine andere Modifikation überzugehen. Ist die (vom Druck abhängige) Umwandlungstemperatur erreicht, so dient eine Wärmeaufnahme nur dazu, ein Quantum Masse in den neuen Zustand überzuführen. Bleibt der Körper unter denselben äußeren Umständen, z. B. dem gleichen Druck, so ist die umgewandelte Masse dm der aufgenommenen Wärmemenge proportional, und man kann schreiben

(15) $$\bar{d}W = l\,dm,$$

wobei l allgemein die (spezifische) Umwandlungswärme, in den speziellen und wichtigsten Fällen aber, wo die Umwandlung in Schmelzen, Verdampfen (aus dem flüssigen) Sublimieren (aus dem festen Zustande) besteht, (spezifische) Schmelz-, Verdampfungs-, Sublimationswärme heißt. Die Dimensionalgleichung von l ist

(16) $$[l] = wm^{-1}.$$

Auch l ist keine der betreffenden Umwandlung individuelle Konstante, sondern hängt von dem Druck resp. der Temperatur ab, bei welcher dieselbe stattfindet.

Die Fälle der variablen spezifischen Wärmen und der Umwandlungswärmen lassen sich natürlich mit der Vorstellung eines unzerstörbaren Wärmefluidums nicht ohne Gewaltsamkeit vereinigen. Man wird dazu gedrängt, die Anwesenheit von Wärmefluidum in den Körpern ohne eine Äußerung desselben in der gesteigerten Temperatur, also eine Art von verborgener Existenz zuzulassen. Demgemäß sind ehedem die Umwandlungswärmen auch als latente Wärmen bezeichnet worden, woran das Symbol l erinnern soll.

§ 7. Die Mischungsmethoden.

Zur Bestimmung der spezifischen und der Umwandlungswärmen werden zum Teil dieselben Beobachtungsmethoden benutzt.

Bei der Mischungsmethode*) wird der Wärmeausgleich des zu untersuchenden Körpers mit einem von bekannter

*) Richmann, Novi Comment. T. 1, p. 152, 1750; Black, a. a. O.

spezifischer Wärme bei möglichster Isolation nach außen beobachtet. Bezeichnen $M_1, M_2, c_1, c_2, \tau_{10}, \tau_{20}$ Massen, spezifische Wärmen und Anfangstemperaturen für die beiden Körper, τ die Mischungstemperatur, so folgt aus der Hypothese von der Unzerstörbarkeit der Wärme in Verbindung mit (12)

$$(17) \qquad M_1 \int_{\tau_{10}}^{\tau} c_1\, d\tau_1 + M_2 \int_{\tau_{20}}^{\tau} c_2\, d\tau_2 = 0$$

als die Formel für die Mischungsmethode. Ihre Anwendung erfordert die Kenntnis nicht nur eines einzelnen Wertes c_1 für den Normalkörper, sondern des vollständigen Gesetzes, welches c_1 mit der Temperatur verbindet. Man wählt dafür eine Interpolationsformel, nämlich eine Reihe, die nach Potenzen der Abweichung der Temperatur von einer mittleren Normaltemperatur fortschreitet, und setzt auch für die zu bestimmende Funktion c_2 eine derartige Formel an. Beobachtungen bei verschiedenen Ausgangstemperaturen gestatten die gesonderte Bestimmung der Parameter eines solchen Ansatzes. Der Einfluß der nicht vollständigen thermischen Isolation des Systemes läßt sich durch besondere Beobachtungen, welche durch die Theorie des Vorganges geleitet werden, eliminieren.*)

Auf die Bestimmung der Umwandlungswärme angewendet, entspricht dieser Methode die Formel

$$(18) \qquad M_1 \int_{\tau_{10}}^{\tau} c_1\, d\tau_1 + M_2 \left(\int_{\tau_{20}}^{\tau_u} c_2\, d\tau_2 + \int_{\tau_u}^{\tau} c_2'\, d\tau_2 + l \right) = 0;$$

in dem zweiten Gliede ist enthalten die Wärmemenge, die der Körper M_2 1. bei der Erwärmung von der Anfangstemperatur τ_{20} bis zur Umwandlungstemperatur τ_u, 2. bei der weiteren in der neuen Modifikation erlittenen Erwärmung von der Umwandlungstemperatur τ_u bis zur Mischungstemperatur τ und 3. bei der Umwandlung selber aufnimmt. Um l zu bestimmen, muß also c_1, c_2 und c_2' bekannt sein.

Ist aber l gefunden, so kann sein Wert umgekehrt zur Bestimmung von spezifischen Wärmen in folgender Weise

*) Methode von F. Neumann, s. Pape, Pogg. Ann. Bd. 120, p. 337, 1863.

dienen. Man nimmt von dem auf der Umwandlungstemperatur befindlichen Körper ein hinreichend großes Quantum M_2, um einen Überschuß an nicht umgewandelter Substanz zu gewährleisten, und bringt von der zu untersuchenden Substanz ein bestimmtes Quantum M_1 bei bekannter Anfangstemperatur τ_{10} mit ihm in thermische Wechselwirkung. Bei Abkühlung (oder Erwärmung) von M_1 auf die Umwandlungstemperatur τ_u wird eine Masse m_2 des Meßkörpers übergeführt, gegeben durch die Formel

(19) $$M_1 \int_{\tau_{10}}^{\tau_u} c_1 \, d\tau_1 + m_2 \, l = 0 \, .$$

Bei dem auf dieser Formel beruhenden Bunsenschen Eiskalorimeter*) wird die Menge des geschmolzenen oder gebildeten Eises aus der Volumenänderung des Gesamtquantums M_2 aus Wasser und Eis erschlossen, bei dem Joly-Bunsenschen Dampfkalorimeter**) die Menge des kondensierten Dampfes direkt durch Wägung bestimmt.

In der Regel liegen übrigens die Verhältnisse in Wirklichkeit etwas komplizierter, als oben zur Darlegung des Prinzipes angenommen. Handelt es sich z. B. um die Bestimmung der spezifischen Wärme eines festen Körpers, so wendet man die Mischungsmethode in der Weise an, daß man denselben auf eine bekannte Anfangstemperatur erwärmt, in ein Flüssigkeitsbad von gleichfalls bekannter Temperatur, ein sogenanntes Kalorimeter, eintaucht und die Mischungstemperatur beobachtet. Hier treten also mit dem untersuchten Körper mehrere andere in Wechselbeziehung: die Flüssigkeit des Kalorimeters, die Substanz des Gefäßes und des Thermometers. Die Mischungsformel ist dann in der allgemeinen Gestalt

(20) $$\sum M_h \int_{\tau_{ho}}^{\tau} c_h \, d\,\tau_h = 0$$

anzuwenden, wo die Summe über alle in Mitleidenschaft gezogenen Teile zu erstrecken ist.

---

*) Bunsen, Pogg. Ann. Bd. 141, S. 1, 1870.

**) Joly, Proc. Roy. Soc. B. 41, S. 352, 1887. Bunsen, Wied. Ann. Bd. 31, S. 1, 1887.

§ 8. Die Abkühlungs- und Erwärmungsmethode.

Weniger genau als diese Mischungsmethoden ist die Methode der Abkühlung.*) Bei dieser wird in einem und demselben Gefäß und unter den gleichen äußeren Umständen erst eine Flüssigkeit (1) von bekannter spezifischer Wärme c_1 und sodann die zu untersuchende (2) nach geeigneter Vorwärmung der Abkühlung durch Ausstrahlung überlassen. Dabei ist die in dem Zeitelement dt durch die Oberfläche austretende Wärmemenge gleich der der Flüssigkeit und dem Gefäß entzogenen. Erstere ist bei demselben Gefäß nur eine Funktion der Temperaturen des Gefäßes τ und der Umgebung τ_u, überdies dem Zeitelement proportional; letztere bestimmt sich wie oben. Es gelten sonach für den Vorgang die beiden Formeln

$$(21) \qquad \begin{aligned} -(M_1 c_1 + M c)\, d\tau_1 &= F(\tau_1, \tau_u)\, dt, \\ -(M_2 c_2 + M c)\, d\tau_2 &= F(\tau_2, \tau_u)\, dt. \end{aligned}$$

Bei gleichen Temperaturen τ_1 und τ_2 verhalten sich also die der gleichen Zeit dt entsprechenden Temperaturänderungen $d\tau_1$ und $d\tau_2$ wie $M_2 c_2 + Mc$ und $M_1 c_1 + Mc$.

Die Formeln werden für endliche Zeiten anwendbar, wenn man für die c, sowie für die unbekannte Strahlungsfunktion F Interpolationsformeln einführt. In erster Näherung kann man setzen $F(\tau, \tau_u) = Oh(\tau - \tau_u)$, worin O die Größe der strahlenden Oberfläche und h eine für ihr Strahlungsvermögen charakteristische Konstante bezeichnet.**)

Für feste Körper ist die Abkühlungsmethode wenig geeignet, da hier der Vorgang wesentlich von der inneren Leitfähigkeit des benutzten Körpers abhängt, deren Einfluß man bei Flüssigkeiten durch lebhaftes Umrühren während der Abkühlung paralysieren kann.

Eine Art von Umkehrung der Abkühlungsmethode stellt die von Pfaundler***) vorgeschlagene, ebenfalls hauptsächlich auf Flüssigkeiten anwendbare Erwärmungsmethode dar, bei welcher zwei Kalorimeter, von denen das eine mit einer bekannten, das andere mit der zu untersuchenden Flüssigkeit

*) Dulong u. Petit, Ann. de Chim. et de Phys. T. 7, S. 142, T. 10, S. 395, 1819.

**) J. Newton, Opuscula math., Lausannae et Genevae T. II, S. 422, 1740.

***) Pfaundler, Wien, Ber. Bd. 59 (2), S. 145, 1869.

gefüllt ist, in gleichen Zeiten gleiche Wärmezufuhren erhalten. Die Wärme wird in den Kalorimetern durch einen galvanischen Strom entwickelt, der in beiden denselben Widerstand (einen Platindraht von bestimmter Länge) durchläuft. Die Formel für diese Methode lautet bei der früheren Bezeichnung

$$(M_1 c_1 + Mc)\, d\tau_1 = (M_2 c_2 + Mc)\, d\tau_2 . \tag{22}$$

§ 9. Beobachtungsresultate.

Im Prinzip könnte man mit den vorstehend beschriebenen Methoden jede Art von spezifischen Wärmen, d. h. bei beliebigen Nebenänderungen, bestimmen; genaue Resultate geben sie indessen nur für die spezifischen Wärmen bei konstantem Druck, die zur Geltung kommen, wenn man die Körper mechanisch gar nicht ausdrücklich beeinflußt, sondern sie allein dem wirkenden Atmosphärendruck überläßt. Jede andere mechanische Beeinflussung setzt Hilfsvorrichtungen voraus, deren Massen an den Temperaturänderungen teilnehmen und die beobachtbaren Größen häufig viel stärker beeinflussen würden, als der eigentlich studierte Vorgang. Insbesondere sind die theoretisch so äußerst wichtigen spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen c_v einer genauen direkten Beobachtung fast unzugänglich, da bei festen und flüssigen Körpern die Erhaltung eines gegebenen Volumens bei einer Erwärmung überhaupt nahezu unmöglich ist und bei Gasen Gefäße von einer Masse verlangen würde, welche die Masse des zu untersuchenden Gases weit übertrifft. Um für ein Gas c_p zu bestimmen, führt man dasselbe nach geeigneter Vorwärmung in langsamem Strome durch ein Schlangenrohr, das in ein Kalorimeter eingesenkt ist; dabei kann es sich unter dem wirkenden Drucke frei kontrahieren oder dilatieren.

Die rationelle Bestimmung der anderen spezifischen Wärmen, insbesondere die von c_v, erfordert die Hilfsmittel der voll entwickelten allgemeinen Theorie und die Beobachtung von noch ganz anderen Größen, als Temperaturänderungen. Wir werden uns mit dem betreffenden Problem weiter unten ausführlich beschäftigen.

Tabellen über Beobachtungsresultate von einiger Vollständigkeit liegen außer dem Plane dieses Buches; doch

sind Beispiele von Zahlwerten von physikalischen Konstanten zur Fixierung der Vorstellung, um welche Größenordnungen es sich bei den verschiedenen Vorgängen handelt, unentbehrlich. In diesem Sinne sind die nachfolgenden Angaben über die spezifische Wärme c_p, wie auch spätere für andere Konstanten, zu verstehen.

Die Zahlwerte für physikalische Konstanten geben wir, falls nichts anderes ausdrücklich hervorgehoben wird, stets in wissenschaftlichen Einheiten, also im Falle der spezifischen Wärmen c in Grammen, Grammkalorien und Celsiusgraden an. Da bei dem Übergang zum technischen System nur Gramme mit Kilogrammen, Grammkalorien mit Kilogrammkalorien vertauscht werden, und diese Größen in der Definition der spezifischen Wärme nach (13) im Verhältnis auftreten, so gelten die folgenden Zahlen ausnahmsweise für beide Maßsysteme.

Den nachstehenden Werten von c_p für einige wichtige Elemente sind die entsprechenden Atomgewichte μ, sowie die Werte des Produktes μc_p, der Atomwärme, beigefügt, die nach einer Entdeckung von Dulong und Petit*) für die festen Elemente (und *Hg*) mit Ausnahmen von *C*, *Bo*, *Be* und *Si* der Zahl 6,2 sämtlich nahe liegen.

	c_p	μ	μc_p
Al	0,214	27,1	5,80
Fe	0,115	56,0	6,45
Cu	0,093	63,6	5,91
Ag	0,057	107,9	6,15
Pt	0,032	194,8	6,24
Hg	0,032	200,3	6,42

Bezeichnet man als Molekularwärme einer Verbindung das Produkt aus deren spezifischer Wärme in das Molekulargewicht, so ist nach einer Bemerkung von Joule**) die Molekularwärme sehr nahe gleich der Summe der Atomwärmen der das Molekül bildenden Bestandteile.

Die spezifische Wärme der festen Körper und tropfbaren Flüssigkeiten wächst im allgemeinen mit steigender Temperatur, und zwar bei niedrigen Temperaturen lang-

*) Dulong u. Petit, Ann. de chim. et de phys. T. 10, S. 395, 1819.
**) Joule, Phil. mag. (3) T. 25, S. 334, 1844.

samer, bei höheren schneller. So gelten z. B. für Silber bei 0°, 100°, 500° Celsius die Werte 0,0576, 0,0586, 0,0665. Für Wasser gilt nach Rowland*), wenn man c_p für 15° als Einheit annimmt,

$\tau =$	5°	10°	15°	20°	25°	30°
$c_p =$	1,0055	1,0026	1,0000	0,9976	0,9962	0,9957.

Die Extrapolation liefert für 0° etwa 1,007.

Hieraus folgt, daß, um Zahlwerte von spezifischen Wärmen, welche voraussetzen, daß c_p für Wasser bei 0° zur Einheit gewählt ist, auf die Rowlandsche Einheit zu reduzieren, dieselben mit 1,007 zu dividieren sind. Dieser Faktor spielt bei den vorstehend aufgeführten Zahlen wegen deren Unsicherheit kaum eine Rolle.

Für Gase erhielt Regnault**) u. a. folgende Zahlwerte von c_p in der Nähe von 100° bezogen auf Wasser von 15°:

Luft	$c_p =$ 0,2375
N_2	0,2438
O_2	0,2175
H_2	3,4090
CO_2	0,2169.

Die Abhängigkeit von der Temperatur war bei Luft von 0° bis 200° unmerklich; bei CO_2 ergab sich für 0° $c_p = 0{,}1870$, für 200° $c_p = 0{,}2396$, somit eine sehr starke Veränderlichkeit.

Eine vereinzelte direkte Bestimmung für c_v hat Joly***) mit (komprimierter) Luft unter Benutzung des Dampfkalorimeters vorgenommen; er fand $c_v = 0{,}171$.

---

*) Rowland, Proc. of the Amer. Ac. Bd. 15, S. 75, 1879.
**) Regnault, Mém. de l'Ac. T. 26, S. 58, 1862.
***) Joly, l. c.

III. Abschnitt.

Wärmeleitung.

---

§ 10. Die Bedingungen für die Wärmeströmung im Inneren der Körper und in Zwischengrenzen.

Die Auffassung der Wärmebewegungen unter dem Bilde einer Flüssigkeitsströmung hat nicht nur bei dem Problem des Austausches zwischen verschiedenen Körpern, sondern auch bei demjenigen des Austausches zwischen verschieden temperierten Teilen desselben Körpers wichtige Resultate zu gewinnen gestattet.*)

Eine Flüssigkeitsbewegung ist bestimmt durch die Richtung der Strömung und durch die Menge Flüssigkeit, die in der Zeiteinheit durch die normal zur Strömungsrichtung konstruiert gedachte Fläche Eins hindurchgeht, dieselbe in ihrer ganzen Ausdehnung gleichmäßig durchströmt angenommen; diese Menge wird als Stromdichte bezeichnet und als eine gerichtete oder Vektorgröße betrachtet, die in die Strömungsrichtung fällt.

Die Stromdichte j ist also definiert durch die ihre Größe bestimmende Zahl und durch zwei ihre Richtung bestimmende Winkel, oder aber symmetrisch durch ihre drei Projektionen

$$(23) \qquad j_x = j\cos(j,x),\ \ j_y = j\cos(j,y),\ \ j_z = j\cos(j,z)$$

auf die Koordinatenachsen, welche man ihre Komponenten nennt. Die Komponente nach einer beliebigen Richtung s folgt dann zu

$$(24) \quad j_s = j\cos(j,s) = j_x\cos(s,x) + j_y\cos(s,y) + j_z\cos(s,z).$$

---

*) Fourier, Theorie analytique de la chaleur. Paris 1822; Übers. Berlin 1884.

Grenzen wir innerhalb eines Körpers ein beliebiges Volumen k ab, so ist

$$(25) \qquad W_a = \int j \cos(j, n_i)\, do = \int j_n\, do,$$

— unter n_i die innere Normale auf dem Oberflächenelement do verstanden, und das Integral über die ganze Oberfläche erstreckt — die ganze dem Volumen während der Zeiteinheit von außen zuströmende Wärmemenge.

Wird außerdem innerhalb des Volumens k, etwa durch einen galvanischen Strom, Wärme entwickelt, wodurch das Volumen zu einer Quelle für die Strömung wird, und bezeichnet $w'dk$ die in dem Körperelement dk während der Zeiteinheit entstehende Wärmemenge, so liefert diese Ursache während der Zeiteinheit für das ganze Volumen k den Betrag

$$(26) \qquad W_i = \int w' dk,$$

das Integral über k erstreckt. Die ganze dem Volumen k zukommende Menge ist dann also

$$(27) \qquad W = W_a + W_i.$$

Sofern dieselbe nur zur Temperaturerhöhung dient und andere Umwandelungen, z. B. Änderungen des Aggregatzustandes, nicht veranlaßt, muß für sie nach (12) gelten

$$(28) \qquad W = \int c \frac{\partial \vartheta}{\partial t} dm,$$

wobei $dm = \varrho dk$ die Masse des Volumenelementes dk und ϱ die Dichte bezeichnet.

Es gilt somit auch

$$(29) \qquad \int c \varrho \frac{\partial \vartheta}{\partial t} dk = \int j_n\, do + \int w' dk,$$

oder unter Heranziehung des Wertes von $j_n = j \cos(j, n_i)$ nach (24)

$$(30) \qquad \int \left(c \varrho \frac{\partial \vartheta}{\partial t} - w' \right) dk = \int \Big(j_x \cos(n_i, x) + j_y \cos(n_i, y) + j_z \cos(n_i, z) \Big)\, do.$$

Nun ist nach einem bekannten Satze der Integralrechnung, falls φ eine innerhalb k reguläre Funktion bedeutet,

$$(31) \qquad \int \varphi \cos(n_i, x)\, do = -\int \frac{\partial \varphi}{\partial x} dk,$$

. . . .

also gibt (30)

$$(32) \qquad \int \left(c\varrho \frac{\partial \vartheta}{\partial t} - w' \right) dk = -\int \left(\frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z} \right) dk.$$

Diese Gleichung besteht, welche Gestalt und Ausdehnung man dem Integrationsbereich k geben möge, falls nur innerhalb desselben j_x, j_y, j_z sich regulär verhalten; hieraus folgt aber, daß an jeder Stelle von k gelten muß

$$(33) \qquad c\varrho \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = w' - \left(\frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z} \right).$$

Handelt es sich um ein System einander berührender Körper, in deren Zwischengrenzen j_x, j_y, j_z unstetig sind, so kann man das Bereich k nicht über eine dieser Grenzflächen erstrecken. Indessen liefert das gewählte Bild einer Flüssigkeitsströmung dennoch eine Beziehung, die in einer derartigen Zwischengrenze zwischen zwei Körpern h und i stattfinden muß. Die Summe der während der Zeiteinheit von der Fläche Eins der Grenze nach beiden Seiten abfließenden Wärmemengen $(j_n)_h + (j_n)_i$ muß gleich der in der gleichen Zeit in der Flächeneinheit der Grenze, etwa wiederum durch einen galvanischen Strom, entstehenden Wärmemenge sein. Nennt man die letztere $\overline{w}$ und bezeichnet auch bei j durch einen Strich den in der Zwischengrenze stattfindenden Wert, so gilt hiernach

$$(34) \qquad \overline{w} = (\overline{j}_n)_h + (\overline{j}_n)_i.$$

Der gewöhnliche Fall ist der, dafs die räumlichen und flächenhaften Wärmeentwickelungen w' und $\overline{w}$ entweder streng verschwinden oder zu vernachlässigen sind; dann nehmen die Formeln (33) und (34) die Gestalt an

$$(35) \qquad c\varrho \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = -\left(\frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z} \right),$$

$$(36) \qquad (\overline{j}_n)_h + (\overline{j}_n)_i = 0.$$

Die vorstehende Darstellung enthält eine erhebliche prinzipielle Schwierigkeit, und zwar in der Bedeutung der in (33) und (35) auftretenden spezifischen Wärme c der betrachteten Substanz, die nach S. 11 keine der letzteren individuelle Konstante, sondern eine Funktion der mechanischen Nebenänderungen ist, welche der Körper bei der Temperaturänderung erleidet. Wir haben aber zunächst weder die Mittel, diese Nebenänderungen bei dem Problem der Wärmeleitung zu bestimmen, noch kennen wir das Gesetz, welches die spezifische Wärme mit diesen Änderungen verbindet. Hier liegt ein Problem von großer Bedeutung, das weiter unten in Angriff genommen werden soll; vorläufig muß es genügen, darauf zu fußen, daß bei tropfbar flüssigen und festen Körpern die Veränderlichkeit der spezifischen Wärme sehr gering ist, und daß man daher bei diesen in erster Linie in Betracht kommenden Körpern in einer beträchtlichen Annäherung das unbekannte c mit dem durch die oben beschriebenen Methoden bestimmten c_p vertauschen darf. Diese Annäherung wird um so bedeutender sein, je kleiner die Spannungen sind, die durch die Temperaturdifferenzen im Inneren des betrachteten Körpers entstehen.

§ 11. Abhängigkeit der Wärmeströmung von der Temperaturverteilung.

Die Wärmeströmung im Inneren eines Körpers, welche auf der örtlichen Verschiedenheit der Temperaturen beruht, ist nach der Erfahrung an jeder Stelle direkt nur bedingt durch das Gesetz der Temperaturänderung in der nächsten Umgebung der betreffenden Stelle. Liegt der betrachtete Punkt in einem Bereich, wo die Temperatur ϑ sich stetig mit den Koordinaten ändert, so kann man dieselbe in der Umgebung, d. h. an einem Nachbarpunkt, mit den relativen Koordinaten ξ, η, ζ, nach dem Taylorschen Lehrsatz in die Reihe entwickeln

$$(37)\qquad \begin{aligned}\vartheta = \vartheta_0 + \xi\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial x}\right)_0 + \eta\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial y}\right)_0 + \zeta\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial z}\right)_0 \\ + \tfrac{1}{2}\xi^2\left(\frac{\partial^2\vartheta}{\partial x^2}\right)_0 + \xi\eta\left(\frac{\partial^2\vartheta}{\partial x\,\partial y}\right)_0 + \cdots,\end{aligned}$$

wo die mit dem Index 0 versehenen Glieder an der Stelle $\xi = 0$, $\eta = 0$, $\zeta = 0$ zu nehmen sind. In erster Annäherung ist also das Gesetz der Temperaturverteilung durch die vier Argumente ϑ, $\partial\vartheta/\partial x$, $\partial\vartheta/\partial y$, $\partial\vartheta/\partial z$ bestimmt, und in gleicher Annäherung wird deshalb die Wärmeströmung nach Größe und Richtung oder werden die Komponenten j_x, j_y, j_z der Stromdichte an jeder Stelle sich durch dieselben vier Argumente bestimmen, so daß wir schreiben können

$$(38)\qquad j_x = F_1\left(\vartheta, \frac{\partial\vartheta}{\partial x}, \frac{\partial\vartheta}{\partial y}, \frac{\partial\vartheta}{\partial z}\right), j_y = F_2\left(\vartheta, \frac{\partial\vartheta}{\partial x}, \frac{\partial\vartheta}{\partial y}, \frac{\partial\vartheta}{\partial z}\right),$$
$$j_z = F_3\left(\vartheta, \frac{\partial\vartheta}{\partial x}, \frac{\partial\vartheta}{\partial y}, \frac{\partial\vartheta}{\partial z}\right).$$

Unter der Annahme kleiner Werte der Differentialquotienten $\partial\vartheta/\partial x$, $\partial\vartheta/\partial y$, $\partial\vartheta/\partial z$ kann man die unbekannten Funktionen F_1, F_2, F_3 nach Potenzen dieser Größen entwickeln und bei Rücksicht darauf, daß ohne Temperaturgefälle kein Wärmestrom stattfindet, also das konstante Glied gleich Null sein muß, wiederum in erster Annäherung schreiben

$$(39)\qquad \begin{aligned} -j_x &= l_{11}\frac{\partial\vartheta}{\partial x} + l_{12}\frac{\partial\vartheta}{\partial y} + l_{13}\frac{\partial\vartheta}{\partial z},\\ -j_y &= l_{21}\frac{\partial\vartheta}{\partial x} + l_{22}\frac{\partial\vartheta}{\partial y} + l_{23}\frac{\partial\vartheta}{\partial z},\\ -j_z &= l_{31}\frac{\partial\vartheta}{\partial x} + l_{32}\frac{\partial\vartheta}{\partial y} + l_{33}\frac{\partial\vartheta}{\partial z}. \end{aligned}$$

Die Entwickelungskoeffizienten l_{hk}, welche nach dem Gesagten noch Funktionen der Temperatur sein können, heißen die Konstanten der inneren thermischen Leitfähigkeit.*) Man führt sie mit dem aus (39) ersichtlichen Vorzeichen ein, weil sie auf diese Weise sich nach der Erfahrung in den wichtigsten Fällen positiv ergeben.

Der Ansatz (39) ist innerhalb der gemachten beschränkenden Annahmen der allgemeinste, und demgemäß für beliebige anisotrope und selbst inhomogene Körper anwendbar,

---

*) Da eine Verwechselung mit dem S. 12 eingeführten Zeichen l für latente Wärme nicht zu befürchten ist, benutze ich hier das gebräuchliche Symbol l_{hk}.

vorausgesetzt, daß die letzteren nur stetig veränderlich sind. Er vereinfacht sich, wenn er auf Krystalle mit gewissen Symmetrien und auf isotrope Körper angewendet wird. Wir kommen auf die allgemeinen Prinzipien für die Berücksichtigung krystallographischer Symmetrieelemente weiter unten zurück und betrachten hier nur einige spezielle Fälle.

Handelt es sich z. B. um einen Körper mit drei aufeinander normalen Symmetrieebenen (wie sie sich bei Krystallen des rhombischen Systems finden) und wählt man diese Ebenen zu Koordinatenebenen eines Achsenkreuzes X^0, Y^0, Z^0, so müssen in dem Ansatz (39) die Koeffizienten mit zwei verschiedenen Indices h und k verschwinden: zwei Temperatursteigungen $\partial\vartheta/\partial y^0$ und $\partial\vartheta/\partial z^0$ nach der Y^0- und Z^0-Richtung können z. B. keinen Einfluß auf die Wärmeströmung parallel X^0 haben, da zwei solche von den Beträgen $-\partial\vartheta/\partial y^0$ und $-\partial\vartheta/\partial z^0$ nach der Symmetrie die gleiche Wirkung geben müßten. Hiernach reduzieren sich in dem angegebenen Fall, wenn man die dem Koordinatensystem X^0, Y^0, Z^0 entsprechenden Konstanten l_{kk} in l_k abkürzt, die Gleichungen (39) auf

$$(40) \qquad -j_x{}^0 = l_1 \frac{\partial\vartheta}{\partial x^0}, \quad -j_y{}^0 = l_2 \frac{\partial\vartheta}{\partial y^0}, \quad -j_z{}^0 = l_3 \frac{\partial\vartheta}{\partial z^0}.$$

Sind noch die X^0- und die Y^0-Richtung untereinander, oder ist die X^0-Richtung mit irgend einer anderen in der X^0Y^0-Ebene gelegenen Richtung gleichwertig (wie dies bei den Krystallen des quadratischen, des rhomboedrischen und des hexagonalen Systems stattfindet), so wird in vorstehendem System noch $l_1 = l_2$. Sind alle drei Achsenrichtungen gleichwertig (wie bei den Krystallen des regulären Systemes), so ist $l_1 = l_2 = l_3 = l$, wobei l eine neue Bezeichnung ist, und die Formeln (39) nehmen für jedes beliebige Koordinatensystem die Gestalt an

$$(41) \qquad -j_x = l\frac{\partial\vartheta}{\partial x}, \quad -j_y = l\frac{\partial\vartheta}{\partial y}, \quad -j_z = l\frac{\partial\vartheta}{\partial z},$$

die hiernach auch für isotrope Körper gültig ist. Die letzteren Körper sind also durch eine einzige Leitfähigkeitskonstante, die man kurz die spezifische thermische Leitfähigkeit nennt, charakterisiert.

§ 12. Ein allgemeiner Satz über die Richtung der Wärmeströmung.

Es mag hervorgehoben werden, daß zwar nicht nach der allgemeinsten Theorie, aber nach der Erfahrung das System (40) in gewisser Hinsicht als das allgemeinste überhaupt vorkommende angesehen werden kann.

Die Beobachtungen haben nämlich gezeigt, daß auch in denjenigen Fällen, wo nach den Symmetrieverhältnissen der Krystalle die Koeffizienten l_{hk} des Ansatzes (39) von den Koeffizienten l_{kh} verschieden sein können, ein merklicher Unterschied zwischen ihnen nicht besteht.*) Sind aber die l_{kh} den l_{hk} gleich, so reduziert sich die Zahl der Konstanten mit zwei verschiedenen Indizes auf drei, und in diesem Falle ist es immer möglich, wie hier nur erwähnt werden mag, ein Koordinatensystem (dasjenige der thermischen Leitfähigkeitsachsen) zu finden, für welches die drei l_{hk} mit $h \lessgtr k$ verschwinden, und demgemäß das einfache System (40) Platz greift.

Dies ist u. a. deshalb von Interesse, weil jenes System einen sehr einfachen geometrischen Zusammenhang zwischen der Richtung der Wärmeströmung und der Lage der Isothermenfläche an jeder Stelle ausdrückt. Um dies darzulegen, bemerken wir, daß analog wie j_x, j_y, j_z sich nach (23) durch die resultierende Wärmeströmung ausdrücken, auch $\frac{\partial \vartheta}{\partial x}, \frac{\partial \vartheta}{\partial y}, \frac{\partial \vartheta}{\partial z}$ sich als Komponenten einer Vektorgröße ansehen lassen.

$$\sqrt{\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial z}\right)^2},$$

die Resultierende aus $\frac{\partial \vartheta}{\partial x}, \frac{\partial \vartheta}{\partial y}, \frac{\partial \vartheta}{\partial z}$, ist nämlich die Änderung von ϑ in der Richtung der Normalen ν auf der Fläche $\vartheta =$ Konst (der Isothermenfläche) durch den betrachteten Punkt, also gleich $\frac{\partial \vartheta}{\partial \nu}$; somit gilt

*) Ch. Soret, Arch. sc. phys. (3) T. 29, S. 355, 1893; T. 32, S. 631, 1894.

(42) $\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = \frac{\partial \vartheta}{\partial \nu} \cos(\nu, x), \quad \frac{\partial \vartheta}{\partial y} = \frac{\partial \vartheta}{\partial \nu} \cos(\nu, y), \quad \frac{\partial \vartheta}{\partial z} = \frac{\partial \vartheta}{\partial \nu} \cos(\nu, z).$

Die Formeln (40) nehmen demgemäß die Gestalt an

$$\begin{aligned} -j \cos(j, x) &= l_1 \frac{\partial \vartheta}{\partial \nu} \cos(\nu, x), \\ -j \cos(j, y) &= l_2 \frac{\partial \vartheta}{\partial \nu} \cos(\nu, y), \\ -j \cos(j, z) &= l_3 \frac{\partial \vartheta}{\partial \nu} \cos(\nu, z). \end{aligned} \tag{43}$$

und ihr Verhältnis ergibt

$$\begin{aligned} &\cos(j, x) : \cos(j, y) : \cos(j, z) \\ &= l_1 \cos(\nu, x) : l_2 \cos(\nu, y) : l_3 \cos(\nu, z). \end{aligned} \tag{44}$$

Nun gilt aber, wenn man die Richtung der Normalen auf der Tangentenebene in einem Punkt eines Ellipsoides von den Halbachsen a, b, c mit n, diejenige des Radiusvektors nach der Berührungsstelle mit r bezeichnet, die Formel:

$$\cos(r, x) : \cos(r, y) : \cos(r, z) = a^2 \cos(n, x) : b^2 \cos(n, y) : c^2 \cos(n, z).$$

Ihre Vergleichung mit (44) liefert den Satz: Konstruiert man ein mit seinen Achsen in die Hauptachsen der thermischen Leitfähigkeit eines Krystalles fallendes Ellipsoid, dessen Halbachsen resp. mit den Quadratwurzeln aus den betreffenden Hauptleitfähigkeitskonstanten proportional sind, so erhält man zu jeder gegebenen Orientierung der Isothermenfläche an einer Stelle des Krystalles die Richtung der zugehörigen Wärmeströmung, indem man an das Ellipsoid eine Tangentenebene legt, parallel zur Tangentenebene an der Isothermenfläche in dem betrachteten Punkte, und deren Berührungspunkt mit dem Zentrum des Ellipsoides verbindet. Die Richtung dieses Radiusvektors im Sinne von höheren zu tieferen Temperaturen gibt die Richtung der Wärmeströmung an.

Durch die reziproke Konstruktion bestimmt sich die einer gegebenen Wärmeströmung entsprechende Orientierung der Isothermenfläche an einer beliebigen Stelle des Krystalles.

Für reguläre Krystalle und für isotrope Medien degeneriert das Ellipsoid zur Kugel; hier findet also die Wärmeströmung stets normal zu den Isothermenflächen statt, wie auch direkt aus (41) erkennbar ist.

§ 13. Weitere Grenzbedingungen.

Setzt man die Ausdrücke (39) für j_x, j_y, j_z in die Formeln (35) und (36), so erhält man die Fundamentalgleichungen der Wärmeleitung ausschließlich durch die Temperatur ϑ ausgedrückt. Ihnen ordnet eine von dem Bisherigen unabhängige Beziehung die Erfahrungstatsache zu, daß die Temperatur stetig durch die Grenze zwischen zwei Körpern geht, während ihre Differentialquotienten im allgemeinen springen. Wir können also den Formeln (35) und (36) als weitere Bedingung für die Grenze zwischen zwei Körpern h und i zufügen

$$(45) \qquad \bar{\vartheta}_h = \bar{\vartheta}_i.$$

Hiermit steht scheinbar im Widerspruch, daß man, wie schon S. 15 benutzt, in einer Flüssigkeit durch lebhaftes Umrühren eine konstante Temperatur bis ganz nahe an einen von ihr bespülten, anders temperierten Körper herstellen kann. Man muß sich demgemäß vorstellen, daß hier der ganze Temperaturabfall in der dünnen, den Körper benetzenden und von der Bewegung wenig berührten Flüssigkeitshaut stattfindet.

Der dabei stattfindende Vorgang ist theoretisch sehr schwer zu verfolgen; nach der Erfahrung kann die Wärmemenge, die aus der Flüssigkeit in den Körper tritt, für die Flächeneinheit in einer rohen Annäherung proportional mit der Differenz zwischen der räumlich konstant erhaltenen Temperatur ϑ_f der umgerührten Flüssigkeit und der Oberflächentemperatur $\bar{\vartheta}$ des festen Körpers gesetzt, somit also bei erneuter Einführung der Richtung n_i der inneren Normale geschrieben werden

$$(46) \qquad \bar{j}_n = \bar{j} \cos(j, n_i) = \bar{l}\,(\vartheta_f - \bar{\vartheta}).$$

Der Faktor $\bar{l}$, den man wohl als Konstante der äußeren Leitfähigkeit bezeichnet, ist dabei beträchtlich von der

Geschwindigkeit abhängig, mit der sich die Flüssigkeit nächst dem Körper bewegt, wie das nach dem oben Ausgeführten sich begreifen läßt.

Nach den Grundvoraussetzungen der vorstehenden Entwickelung ist bei derselben die auf merkliche Entfernung wirkende Wärmestrahlung ignoriert; sie spielt in der Tat in festen und flüssigen Körpern neben der Leitung eine untergeordnete Rolle; ihre Wirkungen in sehr kleinen Entfernungen trennen sich auch ersichtlich nicht von den Leitungswirkungen.

Bei den Gasen ändert sich dies Verhältnis, und hier bietet eine befriedigende Theorie des Vorganges des Wärmeaustausches größere Schwierigkeit. Eine summarische Berücksichtigung des Gewinnes, den ein fester oder flüssiger Körper durch Leitung und Strahlung seitens eines umgebenden Gases erfährt, wird durch eine Formel von der Gestalt

$$\bar{j}_n = \bar{j} \cos (j, n_i) = F(\bar{\vartheta}, \vartheta_u) \tag{47}$$

gegeben, in welcher $\bar{j}$, n_i, $\bar{\vartheta}$ die frühere Bedeutung haben, und ϑ_u die Temperatur des umgebenden Gases, F eine unbekannte Funktion der beiden Argumente $\bar{\vartheta}$ und ϑ_u bezeichnet. Eine erste Annäherung in der Entwickelung von F nach Potenzen von $\bar{\vartheta}$ und ϑ_u würde, da bei ϑ_u gleichem $\bar{\vartheta}$ kein Wärmezufluß stattfindet, auf die Gleichung (46) zurückführen, nur daß ϑ_u hier an die Stelle von ϑ_f träte.

§ 14. Dimensionen der Wärmeleitungsfunktionen und allgemeines über ihre experimentelle Bestimmung.

Was die Dimensionen der in den Wärmeleitungsgleichungen auftretenden Funktionen angeht, so sind die Stromdichte der Wärme j und ihre Komponenten nach den bezüglichen Definitionen auf die Flächen- und die Zeiteinheit bezogene Wärmemengen, d. h., es gilt

$$[j] = w l^{-2} t^{-1}. \tag{48}$$

Aus dieser Formel ergibt sich dann weiter in Verbindung mit (39) die Dimension der Konstanten der inneren Leitfähigkeit

(49) $$[l_{hk}] = w l^{-1} t^{-1} \tau^{-1},$$

ebenso in Verbindung mit (46) die Dimension der äußeren Leitfähigkeit

(50) $$[\bar{l}] = w l^{-2} t^{-1} \tau^{-1}.$$

Die Behandlung und Anwendung der Gleichungen der Wärmeleitung ist ein Problem von so großer Ausdehnung und Bedeutung, daß seine Einbeziehung in den Rahmen dieses Buches vollständig ausgeschlossen ist. Wie wir uns in den vorigen Abschnitten darauf beschränkten, die Prinzipien der wichtigsten Beobachtungsmethoden ohne erschöpfende Theorie vorzuführen, so kann auch hier nur eine Skizze der einfachsten, wenngleich nicht stets genauesten Methoden zur Bestimmung der äußeren und der inneren Leitfähigkeiten gegeben werden.

Allgemein ist dies hervorzuheben. Beschränkt man sich auf stationäre Zustände, bei denen also die Temperatur zeitlich nicht variiert, $\partial\vartheta/\partial t = 0$ ist, läßt aber alle möglichen oben besprochenen Fälle des Überganges von Wärme von einem zu einem anderen Medium zu, so erhält man ein Gleichungssystem für ϑ, das nur die Verhältnisse der Konstanten der inneren und der äußeren Wärmeleitung enthält. Wie man hier also auch verfahre, man kommt durch Temperaturbeobachtungen unter keinen Umständen zu absoluten Werten, es sei denn, daß für einen Körper des Systemes zuvor eine absolute Bestimmung auf einem anderen Wege gewonnen ist. Diese letztere läßt sich aber durch eine Beobachtung des veränderlichen Zustandes bewirken; denn wenn $\partial\vartheta/\partial t$ nicht verschwindet, so enthält Gleichung (35) nicht nur die Verhältnisse der l_{hk} unter sich, sondern auch deren Verhältnisse zu dem Produkt $c\varrho$, das, wie wir wissen, auf andere Weise, als durch Wärmeleitungsbeobachtungen, bestimmt werden kann.

Unter den Beobachtungen sowohl über den stationären, wie über den veränderlichen Zustand haben einige die merkwürdige Eigenschaft, daß ihre Theorie ohne umständliche Integration der Differentialgleichungen der Wärmeleitung und somit ohne den Aufwand an Analysis erhalten werden kann, den wir hier gerne vermeiden. Wir wollen uns bei der Besprechung auf diese beschränken.

§ 15. Beobachtung der gegen die Stromrichtung geneigten Isothermen.

Gehen wir von den Gleichungen (40) aus, und führen wir in sie ein Koordinatensystem ein, das aus dem dort vorausgesetzten durch eine Drehung φ um die Z-Achse erhalten wird, setzen also

$$\begin{aligned} j_x &= j_x^0 \cos\varphi + j_y^0 \sin\varphi, \\ j_y &= -j_x^0 \sin\varphi + j_y^0 \cos\varphi, \quad j_z = j_z^0 \end{aligned} \tag{51}$$

und

$$\begin{aligned} \frac{\partial\vartheta}{\partial x^0} &= \frac{\partial\vartheta}{\partial x}\cos\varphi - \frac{\partial\vartheta}{\partial y}\sin\varphi, \\ \frac{\partial\vartheta}{\partial y^0} &= \frac{\partial\vartheta}{\partial x}\sin\varphi + \frac{\partial\vartheta}{\partial y}\cos\varphi, \quad \frac{\partial\vartheta}{\partial z^0} = \frac{\partial\vartheta}{\partial z}, \end{aligned} \tag{52}$$

so liefern sie

$$\begin{gathered} -j_x = l_{11}\frac{\partial\vartheta}{\partial x} + l_{12}\frac{\partial\vartheta}{\partial y}, \quad -j_y = l_{21}\frac{\partial\vartheta}{\partial x} + l_{22}\frac{\partial\vartheta}{\partial y}, \\ -j_z = l_3\frac{\partial\vartheta}{\partial z}, \end{gathered} \tag{53}$$

wobei

$$\begin{gathered} l_{11} = l_1 \cos^2\varphi + l_2 \sin^2\varphi, \quad l_{22} = l_1 \sin^2\varphi + l_2 \cos^2\varphi, \\ l_{12} = l_{21} = (l_2 - l_1)\sin\varphi\cos\varphi. \end{gathered} \tag{54}$$

Wird nun eine Wärmeströmung erzeugt, bei der j_x gleich Null ist, so ergibt sich

$$l_{11}\frac{\partial\vartheta}{\partial x} + l_{12}\frac{\partial\vartheta}{\partial y} = 0; \tag{55}$$

die Isothermenflächen schneiden hiernach die XY-Ebene in Geraden, deren Normale ν_z eine Richtung besitzt, bestimmt durch

$$\operatorname{tg}(\nu_z, y) = \frac{\partial\vartheta/\partial x}{\partial\vartheta/\partial y} = -\frac{l_{12}}{l_{11}}. \tag{56}$$

Gelingt es also einerseits, eine Wärmeströmung hervorzurufen, die keine X-Komponente besitzt, d. h. in einer verlangten Ebene durch die Hauptleitfähigkeitsachse Z^0 verläuft, und ist es andererseits möglich, die Schnittlinie einer Iso-

thermenfläche mit der zur Z^0-Achse normalen Ebene sichtbar zu machen, so gestattet eine einfache Winkelmessung eine Bestimmung des Verhältnisses*)

$$(57)\qquad \begin{aligned} -\frac{l_{12}}{l_{11}} &= \frac{(l_1 - l_2)\sin\varphi\cos\varphi}{l_1\cos^2\varphi + l_2\sin^2\varphi}, \\ &= \frac{(l_1 - l_2)\sin 2\varphi}{(l_1 + l_2) + (l_1 - l_2)\cos 2\varphi}, \end{aligned}$$

und damit auch von

$$\frac{l_1 - l_2}{l_1 + l_2} \text{ resp. von } \frac{l_1}{l_2}.$$

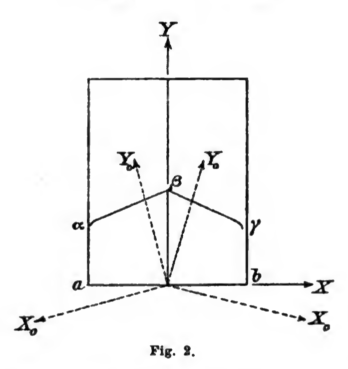


Fig. 2.

Beide Bedingungen sind leicht zu erfüllen. Schneidet man aus dem Krystall eine rechteckige Platte von beliebiger Dicke normal zu einer der Hauptleitfähigkeitsachsen (über deren Bestimmung in den Fällen, wo sie nicht durch die Symmetrie des Krystalles unmittelbar gegeben sind, weiter unten zu sprechen sein wird), halbiert sie parallel einer Kante und kittet die Stücke, nachdem man das eine von ihnen umgekehrt hat, wieder zusammen, so erhält man ein Präparat, in dem, wie die Figur 2 zeigt, die Achsenkreuze $X^0\,Y^0$ in den beiden Hälften einander spiegelbildlich entsprechen. Stellt

*) W. Voigt, Wied. Ann. Bd. 60, S. 350, 1897.

man dies Präparat mit der Seite ab normal auf eine gleichförmig erwärmte Unterlage, so muß nach Symmetrie die Wärmeströmung in der zur Y-Achse gewählten Mittellinie ohne X-Komponente verlaufen, also der gestellten Bedingung (55) genügen. Die Isothermenlinien $\alpha\beta\gamma$ in den Präparatenhälften müssen dort also gegen die X-Achse um einen Winkel $\alpha = (\nu_s, y)$ und gegeneinander um den Winkel $\pi - 2\alpha$ geneigt sein, den (56) und (57) durch die Konstanten l_1, l_2 und den Winkel φ ausdrücken.

Um die Isothermenlinien auf einer Fläche sichtbar zu machen, überzieht man letztere nach einem Vorschlag von De Senarmont*) passend mit einer dünnen Schicht einer leicht schmelzbaren Substanz, welche die Eigenschaft hat, die Grenze, bis zu welcher die Schmelzung fortgeschritten war, auch nach dem Wiedererstarren zu zeigen. So gelingt es leicht, den Knickungswinkel der Isothermen bei den beschriebenen Präparaten mit einer ziemlichen Genauigkeit zu messen. Zwei Platten, parallel zweien der Symmetrieebenen Y^0Z^0, Z^0X^0, X^0Y^0, genügen, um das Verhältnis aller drei Konstanten $l_1 : l_2 : l_3$ abzuleiten. Am vorteilhaftesten ist es dabei, die Richtung der erzeugten Wärmeströmung, also die Y-Achse in Fig. 2, den Winkel zwischen zwei Leitfähigkeitsachsen, also zwischen X^0 und Y^0 ebenda, halbieren zu lassen.

Ist die Lage der Leitfähigkeitsachsen nicht direkt aus der Symmetrie des Krystalles erkennbar, so kann man sie aus Beobachtungen mit beliebig orientierten Platten, wenngleich ziemlich umständlich, ableiten. Fünf Platten genügen auch im allgemeinsten Falle zur Bestimmung der Achsenrichtungen und des Verhältnisses $l_1 : l_2 : l_3$. Auf diese Aufgabe kann hier nicht eingegangen werden.

Das beschriebene Verfahren ist vollständig streng, erfordert keine Berücksichtigung der äußeren Leitfähigkeit und kommt mit geringen Temperaturdifferenzen aus, was bei manchen Substanzen wesentlich ins Gewicht fällt.

§ 16. Wärmeleitung in dünnen Platten.

Wichtige andere Beobachtungsmethoden setzen Präparate voraus, bei denen eine oder zwei Dimensionen sehr klein sind gegen die dritte, also Platten oder Stäbe.

*) De Senarmont, Compt. Rend. 25, p. 459, 707. 1847.

Für eine dünne Platte betrachten wir als charakteristisch, daß die Änderung der Temperatur in der Dickendimension neben der in beobachteten Breitendimensionen stattfindenden vernachlässigt werden kann, daß also mit der in der Dickenrichtung stattfindenden mittleren Temperatur gerechnet werden darf.

Wir gehen von der Formel (35), d. h. also von der Beziehung

$$c\varrho\frac{\partial\vartheta}{\partial t}=-\left(\frac{\partial j_x}{\partial x}+\frac{\partial j_y}{\partial y}+\frac{\partial j}{\partial z}\right)$$

aus, legen die XY-Ebene in die Mittelfläche der Platte, multiplizieren die vorstehende Gleichung mit dz und integrieren über die ganze Dicke D der Platte. Bei Einführung der mittleren Temperatur Θ und der mittleren Strömungskomponenten J_x und J_y durch die Beziehungen $\int\vartheta\,dz=\Theta D$, $\int j_x\,dz=J_x D$, $\int j_y\,dz=J_y D$ erhält man dann zunächst noch streng

$$c\varrho D\frac{\partial\Theta}{\partial t}=-D\left(\frac{\partial J_x}{\partial x}+\frac{\partial J_y}{\partial y}\right)+j_- - j_+, \tag{58}$$

wobei j_- und j_+ sich auf die negative und die positive Seite der Platte beziehen. Ferner ist nach (47), da die Normale auf der Platte mit $\pm z$ zusammenfällt,

$$+j_-=F(\vartheta_-,\vartheta_u),\quad -j_+=F(\vartheta_+,\vartheta_u), \tag{59}$$

unter ϑ_- und ϑ_+ die Temperaturen in der negativen und in der positiven Grenzfläche der Platte, unter ϑ_u die ringsum konstante Temperatur der Umgebung verstanden. In Annäherung ist dabei nach S. 28 $F(\vartheta,\vartheta_u)$ gleich $\bar{l}(\vartheta_u-\vartheta)$.

Wir erhalten somit, indem wir nun die obige Annahme einführen, d. h. ϑ_- und ϑ_+ mit Θ vertauschen,

$$c\varrho D\frac{\partial\Theta}{\partial t}=-D\left(\frac{\partial J_x}{\partial x}+\frac{\partial J_y}{\partial y}\right)+2F(\Theta,\vartheta_u),$$

oder bei Einsetzung der Werte J_x und J_y nach (39) und bei entsprechender Vernachlässigung der Glieder

$$l_{13}\frac{\partial(\vartheta_+-\vartheta_-)}{\partial x},\quad l_{23}\frac{\partial(\vartheta_+-\vartheta_-)}{\partial y}$$

$$c \varrho D \frac{\partial \Theta}{\partial t} = + D \left(l_{11} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} + l_{22} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial y^2} + (l_{12} + l_{21}) \frac{\partial^2 \Theta}{\partial x \partial y} \right) + 2 F(\Theta, \vartheta_u). \tag{60}$$

Hier können wir jederzeit durch Wahl einer geeigneten Lage des XY-Achsenkreuzes die Summe $l_{12} + l_{21}$ zu Null machen, was wir als geschehen annehmen wollen.

Dann läßt sich sehr leicht ein wichtiger Satz ableiten für den speziellen Fall, daß die Platte nach außen unbegrenzt ist, und daß ihr Wärme nur in dem Koordinatenanfangspunkt, den wir etwa durch einen kleinen Kreis ausgeschnitten annehmen können, zugeführt wird. Hier ist keine andere Bedingung zu erfüllen, als daß zu dieser inneren Begrenzung ein Wärmestrom eintritt; bei ihrer Kleinheit ist auch die Verteilung der Stromdichte über die Grenzkurve willkürlich und nur die Gesamtstärke des Stromes vorgeschrieben zu denken.

Wir nehmen nun an, Θ enthalte die Koordinaten nur in der Verbindung

$$r = \sqrt{\frac{x^2}{l_{11}} + \frac{y^2}{l_{22}}}; \tag{61}$$

dann ist

$$\frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} = \frac{1}{l_{11} r^3} \left(r^2 - \frac{x^2}{l_{11}} \right) \frac{\partial \Theta}{\partial r} + \frac{x^2}{l_{11}{}^2 r^2} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial r^2},$$

$$\frac{\partial^2 \Theta}{\partial y^2} = \frac{1}{l_{22} r^3} \left(r^2 - \frac{y^2}{l_{22}} \right) \frac{\partial \Theta}{\partial r} + \frac{y^2}{l_{22}{}^2 r^2} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial r^2},$$

und unsere Gleichung (60) wird zu

$$c \varrho D \frac{\partial \Theta}{\partial t} = D \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \Theta}{\partial r} + \frac{\partial^2 \Theta}{\partial r^2} \right) + 2 F(\Theta, \vartheta_u). \tag{62}$$

Es zeigt sich, daß durch unsere Annahme x und y aus der Gleichung verschwunden sind, daß die Gleichung durch unsere Annahme also erfüllt wird. Zu einer beliebigen Zeit ist sonach Θ konstant auf den Kurven, auf welchen r konstant ist; d. h., die Gleichung $r =$ konst. bestimmt den Verlauf der Isothermen in der Platte, gleichviel ob $\partial \vartheta / \partial t$ verschwindet oder nicht, ob es sich also um den stationären oder um den veränderlichen Zustand handelt.

Führt man einer seitlich unbegrenzten dünnen Platte aus einem Krystall Wärme nur in einem Punkte zu, so sind sowohl für den stationären, wie für den veränderlichen Zustand die Isothermen ähnliche Ellipsen von der Gleichung

$$\frac{x^2}{l_{11}}+\frac{y^2}{l_{22}}=k,$$

unter k eine Konstante verstanden.

Hierbei kann die beschränkende Festsetzung fehlender seitlicher Begrenzung dann fallen gelassen werden, wenn die vorhandene Begrenzung thermisch nicht wirkt, d. h. wenn an ihr eine merkliche Temperaturänderung infolge der inneren Wärmezufuhr nicht stattfindet.

Der abgeleitete Satz enthält die Theorie des De Senarmontschen Verfahrens*) der Bestimmung der Verhältnisse der Leitfähigkeitskonstanten der Krystalle durch Ausmessung der Achsen der Isothermenellipsen, welche in einem dünnen Wachsüberzuge einer Krystallplatte dadurch sichtbar gemacht werden, daß man einer Stelle der Platte Wärme zuführt, etwa durch Aufsetzen eines zugespitzten heißen Kupferdrahtes. Enthält die Ebene der Platte die Leitfähigkeitsachsen X^0 und Y^0, so gibt diese Beobachtung unmittelbar das Verhältnis $l_1 : l_2$, und zwei Platten parallel zwei der drei Ebenen $Y^0 Z^0$, $Z^0 X^0$, $X^0 Y^0$ genügen zur Bestimmung von $l_1 : l_2 : l_3$. Sind die Richtungen der Leitfähigkeitsachsen nicht direkt angebbar, so hat man im allgemeinen die Messungen an fünf verschieden orientierten Platten zu kombinieren, um die Achsenrichtungen und das Verhältnis $l_1 : l_2 : l_3$ zu bestimmen. Die Methode setzt, um zuverlässig zu sein, sehr dünne Platten und überdies sehr erhebliche Temperaturen in der Zuleitungsstelle der Wärme voraus, um den Schmelzkurven eine genügende Ausdehnung zu geben.

§ 17. Wärmeleitung in dünnen Stäben.

Bezüglich der dünnen Stäbe machen wir die zu der S. 33 über Platten ausgesprochenen analoge Annahme, daß die Variation der Temperatur auf einem Querschnitt klein

*) De Senarmont l. c.

sein soll gegenüber den in der Längsrichtung des Stabes beobachteten Unterschieden, so daß man immer mit einer Mitteltemperatur der Querschnitte rechnen kann.

Wir gehen wieder von der Gleichung (35), d. h. also von

$$c\varrho \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = -\left(\frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z}\right)$$

aus, legen die *Z*-Achse in die Stabachse, etwa in die Gerade, welche die Schwerpunkte der Querschnitte verbindet, multiplizieren die Gleichung mit dem Element dq des Querschnittes und integrieren über den ganzen Querschnitt Q. Bei Einführung der mittleren Temperatur Θ und der mittleren Strömungskomponente J_z durch die Beziehungen $\int \vartheta\, dq = \Theta Q$, $\int j_z dq = J_z Q$ und bei Benutzung der zu (31) analogen Formeln

$$(63) \qquad \int \frac{\partial \varphi}{\partial x} dq = -\int \overline{\varphi} \cos(n_i, x)\, ds,$$

. . . .

(in denen ds das Linienelement der Randkurve von Q bezeichnet) erhält man dann

$$(64) \quad c\varrho Q \frac{\partial \Theta}{\partial t} = -Q \frac{\partial J_z}{\partial z} + \int \left(\overline{j}_x \cos(n_i, x) + \overline{j}_y \cos(n_i, y)\right) ds.$$

Hierin stellt der Ausdruck in der Klammer die Komponente der Strömung nach der Richtung von n_i dar, ist also identisch mit $\overline{j} \cos(j, n_i)$. Demgemäß wird die Formel (47) anwendbar, welche liefert

$$(65) \qquad c\varrho Q \frac{\partial \Theta}{\partial t} = -Q \frac{\partial J_z}{\partial z} + \int F(\overline{\vartheta}, \vartheta_n)\, ds,$$

unter $\overline{\vartheta}$ die Temperatur in dem Randelement ds verstanden.

Soweit ist die Betrachtung durchaus streng. Setzt man nun aber für j_z den aus (39) folgenden Wert, so erhält man nach der Definition von J_z

$$-J_z Q = l_{31} \int \frac{\partial \vartheta}{\partial x} dq + l_{32} \int \frac{\partial \vartheta}{\partial y} dq + l_{33}\, Q \frac{\partial \Theta}{\partial z},$$

also wegen (63)

$$-J_z Q = -l_{31}\int\overline{\vartheta}\cos(n_i, x)\,ds - l_{32}\int\overline{\vartheta}\cos(n_i, y)\,ds + l_{33}\,Q\frac{\partial\Theta}{\partial z}.$$

Hierin ist gemäß der im Eingang gemachten Annahme $\overline{\vartheta}$ längs der Randkurve eines Querschnittes als konstant zu betrachten; die Integrale $\int\cos(n_i, x)\,ds$ und $\int\cos(n_i, y)\,ds$ verschwinden aber für jede geschlossene Kurve, wie man leicht erkennt, wenn man die Beziehungen $\cos(n_i, x) = \cos(s, y)$, $\cos(n_i, y) = -\cos(s, x)$ beachtet. Aus dem gleichen Grunde kann man das Integral in (65) mit $SF(\Theta, \vartheta_u)$ vertauschen, wobei S die Länge der Randkurve des Querschnittes bezeichnet. So erhält man aus (65) schließlich

$$(66)\qquad c\varrho\,Q\frac{\partial\Theta}{\partial t} = l_{33}\,Q\frac{\partial^2\Theta}{\partial z^2} + SF(\Theta, \vartheta_u),$$

wobei man in der Regel für $F(\Theta, \vartheta_u)$ die Annäherung $\overline{l}(\Theta - \vartheta_u)$ einführt, unter $\overline{l}$ die Konstante der äußeren Leitfähigkeit verstanden.

Nach dieser Formel kann man also mit Stäben, welche je einer der Leitfähigkeitsachsen parallel sind, durch Beobachtung des veränderlichen Zustandes bei bekanntem $c\varrho$ direkt die Werte l_1, l_2, l_3 und $\overline{l}$ bestimmen. Die Methode ist trotzdem nicht sehr empfehlenswert, weil bei ihr das letzte, die äußere Leitfähigkeit enthaltende Glied einen großen Einfluß übt und in seinem Gesetze nur unvollkommen bekannt ist.

§ 18. Brechung der Wärmeströmung in Zwischengrenzen.

Im vorstehenden sind wesentlich nur solche Fälle betrachtet worden, in denen ein Übergang von Wärme aus einem Körper in einen anderen nicht direkt zur Beobachtung gelangte. Indessen knüpfen gerade an diese Übergänge Methoden zur Bestimmung thermischer Konstanten an. Da außerdem für den Übergang der Wärme Gesetze gelten, die auch an sich Interesse besitzen, so mag auf diese Frage näher eingegangen werden.

Wir betrachten das Element der Grenzfläche (h, i) zwischen zwei Wärmeleitern (h) und (i), die im allgemeinen Krystalle

sein mögen, legen die XY-Ebene unseres Koordinatensystemes in das Flächenelement und haben dann, da jetzt $j\cos(n,j)$ mit $\pm j_z$ identisch wird, als Bedingungen für den Wärmeübergang nach (45) und (36)

$$\bar{\vartheta}_h = \bar{\vartheta}_i, \quad (\bar{j}_z)_h = (\bar{j}_z)_i. \tag{67}$$

Diese Bedingungen gelten für alle Punkte des Flächenelementes; wir können also die erste nach x und y differenziieren und erhalten, indem wir noch in die zweite für j_z den Wert aus (39) einsetzen

$$\left(\frac{\partial \overline{\vartheta}}{\partial x}\right)_h = \left(\frac{\partial \overline{\vartheta}}{\partial x}\right)_i, \quad \left(\frac{\partial \overline{\vartheta}}{\partial y}\right)_h = \left(\frac{\partial \overline{\vartheta}}{\partial y}\right)_i, \tag{68}$$
$$\left(l_{31}\frac{\partial \overline{\vartheta}}{\partial x} + l_{32}\frac{\partial \overline{\vartheta}}{\partial y} + l_{33}\frac{\partial \overline{\vartheta}}{\partial z}\right)_h = \left(l_{31}\frac{\partial \overline{\vartheta}}{\partial x} + l_{32}\frac{\partial \overline{\vartheta}}{\partial y} + l_{33}\frac{\partial \overline{\vartheta}}{\partial z}\right)_i.$$

Dabei deuten die Indices h resp. i an den Klammern an, daß der ganze Ausdruck für das Medium (h) resp. (i) genommen werden soll.

Nun denken wir das Koordinatensystem XY um die Z-Achse derartig gedreht, daß $(\partial\vartheta/\partial y)_h$ verschwindet, d. h. daß die Y-Achse parallel ist mit den Schnittlinien der Flächen $\vartheta_h =$ Konst. (der Isothermenflächen im ersten Medium) mit dem betrachteten Flächenelement der Grenze. Dann ist nach der zweiten Formel (68) auch $(\partial\vartheta/\partial y)_i = 0$, d. h., die Flächen ϑ_i = Konst. (die Isothermenflächen im zweiten Medium) schneiden das Flächenelement gleichfalls in Parallelen zur Y-Achse.

Hieraus ergibt sich, daß bei dem Übergange der Wärme von einem Medium in ein anderes ein Analogon zum ersten Brechungsgesetz für ebene Lichtwellen besteht, dahingehend, daß, wenn die Normalen auf den Isothermenflächen $\vartheta_h =$ Konst. resp. $\vartheta_i =$ Konst. nächst dem Element der Grenzfläche (h, i) mit ν_h resp. ν_i und eine Ebene durch das Lot n auf der Grenze und durch die Normale ν_h als die Einfallsebene der Isothermen bezeichnet wird, dann die Normale ν_i in der Einfallsebene liegt (s. Fig. 3).

Die Formeln (68) reduzieren sich nun für dieses spezielle Koordinatensystem auf

$$\left(\frac{\partial \overline{\vartheta}}{\partial x}\right)_h = \left(\frac{\partial \overline{\vartheta}}{\partial x}\right)_i, \quad \left(l_{31}\frac{\partial \overline{\vartheta}}{\partial x} + l_{33}\frac{\partial \overline{\vartheta}}{\partial z}\right)_h = \left(l_{31}\frac{\partial \overline{\vartheta}}{\partial x} + l_{33}\frac{\partial \overline{\vartheta}}{\partial z}\right)_i, \tag{69}$$

oder nach Division der ersten in die zweite und bei Berücksichtigung, daß

$$(\partial \vartheta / \partial z)_h / (\partial \vartheta / \partial x)_h = \operatorname{ctg} \varphi_h$$

ist, unter φ_h den Winkel zwischen ν_h und der Z-Achse verstanden, auf

(70) $$(l_{31} + l_{33} \operatorname{ctg} \varphi)_h = (l_{31} + l_{33} \operatorname{ctg} \varphi)_i .$$

Diese Formel gibt das Analogon zu dem *zweiten* Brechungsgesetz des Lichtes, nämlich die Bestimmung des Brechungswinkels einer Isothermenfläche aus dem Einfallswinkel und aus thermischen Leitfähigkeitskonstanten der beiden Medien.

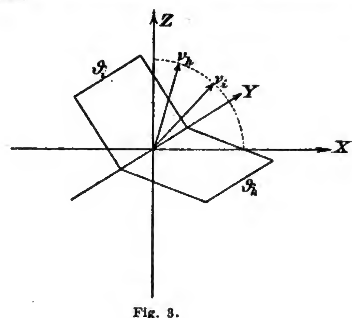


Fig. 3.

Die Analogie wird noch augenfälliger, wenn die z-Achse für beide Medien mit einer der thermischen Leitfähigkeitsachsen zusammenfällt. Hier sind die beiden Konstanten l_{31} gleich Null, und man erhält einfach

(71) $$\operatorname{tg} \varphi_h : \operatorname{tg} \varphi_i = (l_{33})_h : (l_{33})_i .$$

Die Tangenten des Einfalls- und des Brechungswinkels einer Isothermenfläche verhalten sich hier wie die thermischen Leitfähigkeiten beider Medien in der Richtung des Einfallslotes.

Ist das erste Medium isotrop, so tritt l_h an Stelle von $(l_{33})_h$; sind *beide* Medien isotrop von den Leitfähigkeiten l_h und l_i, so wird die letzte Formel zu

(72) $$\operatorname{tg} \varphi_h \cdot \operatorname{tg} \varphi_i = l_h : l_i .$$

Da es nun nach S. 32 möglich ist, die Isothermenflächen bis zu einem gewissen Grade sichtbar zu machen, so geben die vorstehenden Formeln die Theorie einer sehr einfachen Methode zur Bestimmung des Verhältnisses von thermischen Leitfähigkeitskonstanten für zwei Medien, also, wenn für ein Medium deren Absolutwert bekannt ist, zur Bestimmung des entsprechenden Wertes für jedes andere Medium.

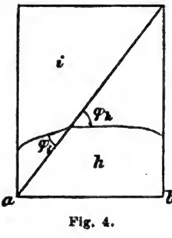


Fig. 4.

Hierzu wendet man am besten die Substanzen in Form von dünnen (bei Krystallen parallel der Ebene zweier Leitfähigkeitsachsen geschnittenen) Platten an, bei denen die Isothermenflächen in großer Annäherung auf den Grundflächen senkrecht stehen. Infolge hiervon kann man die Mittelfläche der Platte als die Einfallsebene der Wärmeströmung ansehen und auf die Kurven, in denen die Isothermenflächen die Grundflächen der Platten schneiden, die obigen Gleichungen (70) bis (72) anwenden. Über die Methode zur Sichtbarmachung derartiger Kurven ist oben gesprochen worden.

Am bequemsten wählt man die Präparate in Form von Rechtecken, in denen die Diagonale die Grenze zwischen den beiden verschiedenen Körpern darstellt. Werden dieselben in der früher beschriebenen Weise mit einer dünnen Schicht einer leicht schmelzbaren Substanz überzogen und dann von einer Seitenfläche *ab* her erwärmt, so entstehen Schmelzkurven von der in der Fig. 4 dargestellten Form. Die Winkel φ_h und φ_i lassen sich leicht mit ziemlicher Genauigkeit bestimmen*).

§ 19. Direkte Beobachtung der Intensität der Wärmeströmung.

Die denkbar einfachste Methode zur Bestimmung absoluter Werte von Leitfähigkeitskonstanten würde die sein, direkt die Wärmemenge zu messen, welche durch eine hin-

*) W. Voigt, Wied. Ann. Bd. 62, S. 95, 1898. Focke, Wied. Ann. Bd. 67, S. 132, 1899.

reichend große ebene Platte aus dem zu untersuchenden Körper hindurchgeht, wenn man ihre beiden Begrenzungsebenen a und b auf konstanten Temperaturen ϑ_a und ϑ_b erhält. Eine solche Anordnung kann in ziemlicher Annäherung in der Weise realisiert werden, daß man die eine Fläche der Platte mit gesättigtem Wasserdampf, die andere mit Eis von 0° C. in Berührung bringt. Wasserdampf gibt bei der Kondensation eine so große Wärmemenge ab, Eis nimmt bei der Schmelzung soviel Wärme auf, daß, wenn anders Sorge getragen wird, die erzeugte Flüssigkeit andauernd zu entfernen, bei diesen Berührungen die Temperaturen der Grenzflächen sehr nahe gleich denen des Dampfes und des Eises sind.

Legen wir die Z-Achse in die Plattennormale und berücksichtigen, daß ϑ von x und y unabhängig ist und daß ein stationärer Zustand stattfinden soll, so liefert Gleichung (35) u. (39)

$$\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2} = 0, \tag{73}$$

also

$$\vartheta = \alpha + \beta z, \tag{74}$$

oder wenn man die Platte durch die Ebenen $z = 0$ und $z = d$ begrenzt,

$$\vartheta = \vartheta_a + (\vartheta_b - \vartheta_a) z/d. \tag{75}$$

Der Ausdruck für den Wärmestrom $j_z = j$ in (39) nimmt hiernach die Form an

$$j = l_{33} (\vartheta_a - \vartheta_b)/d. \tag{76}$$

Die Beobachtung vom j, ϑ_a, ϑ_b und d liefert also eine einfache Bestimmung von l_{33}. Der Wert j aber läßt sich erhalten durch Messung des in der Zeiteinheit an beiden Grenzflächen erzeugten Wasserquantums; bezeichnet man nämlich die Schmelzwärme mit S, die Verdampfungswärme mit D, die bezüglichen Wassermengen mit m_s und m_d, so ist nach (15)

$$j = S m_s = D m_d. \tag{77}$$

Diese Methode leidet nur an der Unsicherheit der Bestimmung von m_s und m_d.

Eine Modifikation der Anordnung befreit hiervon.*) Schaltet man die zu untersuchende Platte zwischen zwei Kalorimeter, die mit verschieden temperiertem Wasser gefüllt sind und hinlänglich große Massen davon enthalten, um durch den Wärmeaustausch in ihrer Temperatur nur langsam geändert zu werden, so kann man in großer Annäherung den Zustand der Platte in jedem Augenblick als durch die Gleichung (73) des stationären Zustandes bestimmt betrachten und demgemäß für ϑ den Wert (74) benutzen, in dem nun aber α und β langsam mit der Zeit variieren.

Indessen ist es jetzt nicht erlaubt, die Temperaturen der Bäder ϑ_a' und ϑ_b' als denen der Grenzflächen der Platte gleich zu betrachten; zwischen ihnen sind vielmehr Beziehungen von der in (46) gegebenen Form anzusetzen, nämlich zu schreiben

$$\bar{l}_a(\vartheta_a' - \vartheta_a) = -l_{33}\frac{\partial \vartheta}{\partial z} = \bar{l}_b(\vartheta_b - \vartheta_b'), \tag{78}$$

wobei $\bar{l}_a$, $\bar{l}_b$ die bezüglichen äußeren Leitfähigkeiten bezeichnen. Unter Benutzung des Wertes (74) von ϑ erhält man hieraus

$$\bar{l}_a(\vartheta_a' - \alpha) = -l_{33}\beta = \bar{l}_b(\alpha + \beta d - \vartheta_b'), \tag{79}$$

und dies gibt

$$j = -l_{33}\beta = +\frac{(\vartheta_a' - \vartheta_b')\, l_{33}\, \bar{l}_a\, \bar{l}_b}{l_{33}(\bar{l}_a + \bar{l}_b) + \bar{l}_a\, \bar{l}_b\, d} \tag{80}$$

oder auch

$$j = \frac{\vartheta_a' - \vartheta_b'}{\frac{1}{\bar{l}_a} + \frac{1}{\bar{l}_b} + \frac{d}{l_{33}}}. \tag{81}$$

Wir wollen der Einfachheit halber annehmen, daß die Temperatur ϑ_a' konstant erhalten und die Veränderung von ϑ_b' gemessen würde. Für letztere gilt dann nach (14), wenn M, c Masse und spezifische Wärme des Kalorimetergefäßes, M_b, c_b analoges für die Kalorimeterflüssigkeit und Q den Querschnitt der Platte bezeichnet, und wenn das Kalorimeter als nach außen thermisch isoliert betrachtet werden darf,

*) Ventzke, Gött. Nachr. v. 1891, S. 121.

(82) $$(Mc + M_b c_b)\frac{d\vartheta_b'}{dt} = \frac{(\vartheta_a' - \vartheta_b')\,Q}{\frac{1}{\bar{l}_a} + \frac{1}{\bar{l}_b} + \frac{d}{l_{33}}},$$

was wir kurz schreiben

(83) $$\frac{d\vartheta_b}{dt} = \frac{\vartheta_a' - \vartheta_b'}{N}.$$

Bezeichnet ϑ_b^0 den Wert von ϑ_b' zur Zeit $t = 0$, so ergibt sich hieraus

(84) $$(\vartheta_a' - \vartheta_b') = (\vartheta_a' - \vartheta_b^0)e^{-t/N}.$$

Die Beobachtung des zeitlichen Verlaufes von ϑ_b' gestattet also die Bestimmung von

(85) $$N = \frac{(Mc + M_b c_b)}{Q}\left(\frac{1}{\bar{l}_a} + \frac{1}{\bar{l}_b} + \frac{d}{l_{33}}\right).$$

Hierin darf Mc und $M_b c_b$ als bekannt gelten; die äußeren Leitfähigkeiten $\bar{l}_a$ und $\bar{l}_b$ lassen sich eliminieren, indem man eine zweite Platte von derselben Substanz und Orientierung, aber von verschiedener Dicke d' anwendet. Findet sich hierbei ein Wert N' statt N, so liefert die Kombination beider

(86) $$N - N' = (Mc + M_b c_b)\frac{d - d'}{Q\,l_{33}},$$

und damit die Bestimmung des Absolutwertes von l_{33}.

Die oben angenommene thermische Isolation des Kalorimeters nach außen ist natürlich in Wirklichkeit nicht streng erreicht. Dieser Umstand, wie auch die Inkonstanz der äußeren Leitfähigkeiten $\bar{l}_a$ und $\bar{l}_b$ erfordern Korrektionsbetrachtungen, auf die hier nicht eingegangen werden kann*). Die beschriebene Methode ist für schlechte Leiter besser geeignet, als für gute, weil bei sehr großem l_{33} der eigentlich gesuchte Ausdruck d/l_{33} in N klein neben $(1/\bar{l}_a + 1/\bar{l}_b)$ sein kann und sich dann nur ungenau bestimmt.

---

*) Focke l. c.

§ 20. Die Methode des elektrisch geheizten Körpers.

Die Schwierigkeit der Bestimmung absoluter Werte der thermischen Leitfähigkeiten guter Leiter ist in dem praktisch vielleicht wichtigsten Falle, dem der Metalle, auf eine sehr schöne Weise umgangen durch eine neue Methode, die man Fr. Kohlrausch*) verdankt. Bei derselben wird benutzt, daß diese Körper den elektrischen Strom leiten und durch ihn erwärmt werden; es wird der stationäre Zuztand beobachtet in dem Falle, daß das untersuchte, nach außen im übrigen thermisch und elektrisch isolierte Metallstück in zwei begrenzenden Flächen q_a und q_b gleichzeitig konstante Temperatur und elektrisches Potential besitzt. In diesem Falle müssen, wie sich zeigen läßt, allenthalben die Flächen konstanter Temperatur und diejenigen konstanten Potentiales zusammenfallen, und die Temperatur ϑ kann demgemäß die Koordinaten nur in der Verbindung φ des elektrischen Potentiales, ebenso φ dieselben nur in der Kombination ϑ enthalten. Unter dieser Annahme ist das Problem des elektrisch geheizten Körpers sehr leicht in folgender Weise zu erledigen.**)

Bei einem isotropen Körper fließt nach S. 27 der Wärmestrom normal zu den Isothermenflächen $\vartheta =$ konst., außerdem der elektrische Strom normal zu den Potentialflächen $\varphi =$ konst. Da nun beide Flächenarten nach dem Obigen überall zusammenfallen, so können wir den elektrisch geheizten Körper durchaus in fadenförmige Elemente zerlegen, von denen jedes seine Enden in den Querschnitten q_a und q_b hat und den Kanal für eine gleichzeitige Wärme- und Elektrizitätsströmung darstellt (siehe Fig. 5).

Damit der Zustand stationär sei, muß die durch jeden Querschnitt q desselben Elementarfadens fließende elektrische Stromstärke die gleiche sein, und es muß die in jedem Element eines solchen Fadens durch den elektrischen Strom per Zeiteinheit entwickelte Wärmemenge gleich der Summe derjenigen sein, die in der gleichen Zeit durch die beiden das Element begrenzenden Querschnitte q_1 und q_2 abfließen.

Bezeichnen wir die elektrische Stromdichte, welche durchaus der thermischen Stromdichte von S. 19 parallel

*) Fr. Kohlrausch, Berl. Bez. 38, p. 1711. 1899.
**) W. Voigt, Gött. Nachr. v. 1899, p. 233.

geht, mit j', so ist die erste Bedingung ausgedrückt in der Gleichung

$$(87) \qquad j'q = c,$$

wobei c längs desselben Elementarfadens konstant ist.

Um die zweite Bedingung zu formulieren, ist in Betracht zu ziehen, daß nach dem Gesetz von Joule in einem Fadenelement von der Länge ds und dem Querschnitt q ein elektrischer Strom von der Dichte j', also von der Stärke $j'q$, während der Zeiteinheit eine Wärmemenge $(j'q)^2 \cdot r$ entwickelt, unter r den Widerstand des Elementes verstanden. Nun ist aber $r = ds/ql'$, falls l' die elektrische Leitfähigkeit bezeichnet; demnach gewinnt die entwickelte Wärme-

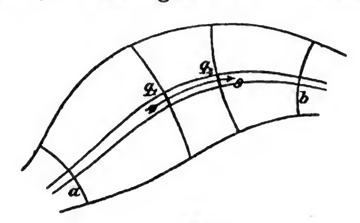


Fig. 5.

menge den Wert $j'^2 q ds/l'$, und falls man die durch die Querschnitte q_1 und q_2 parallel strömenden Wärmemengen mit $q_1 j_1$ und $q_2 j_2$ bezeichnet, lautet die Bedingung für den stationären thermischen Zustand

$$(88) \qquad q_1 j_1 - q_2 j_2 + j'^2 q\, ds/l' = 0\,.$$

Da aber $q_1 j_1$ und $q_2 j_2$ sich auf zwei um ds von einander entfernte Querschnitte desselben Fadens beziehen, so kann man nach der Definition des Differentialquotienten $q_2 j_2 - q_1 j_1$ gleich $(d(qj)/ds)\,ds$ setzen und erhält auf diese Weise

$$(89) \qquad \frac{d(qj)}{ds} = \frac{j'^2 q}{l'}\,.$$

Wegen des vollständigen Parallelismus zwischen thermischer und elektrischer Strömung, Temperatur und Potential, ist weiter

$$j = -l\frac{d\vartheta}{ds}, \quad j' = -l'\frac{d\varphi}{ds}; \tag{90}$$

also geben die zwei Formeln (87) und (89)

$$-l' q \frac{d\varphi}{ds} = c, \quad -\frac{d}{ds}\left(lq\frac{d\vartheta}{ds}\right) = l' q \left(\frac{d\varphi}{ds}\right)^2. \tag{91}$$

Die Einführung der ersten in die zweite liefert dann

$$+\frac{d}{ds}\left(lq\frac{d\vartheta}{ds}\right) = c\frac{d\varphi}{ds}, \tag{92}$$

also nach erfolgter Integration

$$lq\frac{d\vartheta}{ds} = c\varphi + C, \tag{93}$$

wobei C die Integrationskonstante bezeichnet. Dividiert man diese Formel durch die erste Gleichung (91) und setzt $C/c = k$, so erhält man

$$-\frac{l}{l'}\frac{d\vartheta}{d\varphi} = \varphi + k, \tag{94}$$

und nach Integration unter Voraussetzung eines von der Temperatur unabhängigen Wertes l/l'

$$-\frac{l}{l'}\vartheta = \tfrac{1}{2}\varphi^2 + k\varphi + k', \tag{95}$$

wobei k' eine zweite Integrationskonstante darstellt. Während die Konstanten c und C für jeden Elemementarfaden verschieden waren, müssen nach ihrem Auftreten in (95) k und k' für alle Fäden die gleichen sein; denn nach S. 44 fallen die Flächen $\vartheta =$ Konst. und $\varphi =$ Konst. überall zusammen.

Wendet man diese Formel auf drei Querschnitte a, b, c an und eliminiert k und k', so erhält man

$$\frac{2l}{l'} = \frac{(\varphi_b - \varphi_c)(\varphi_c - \varphi_a)(\varphi_a - \varphi_b)}{\vartheta_a(\varphi_b - \varphi_c) + \vartheta_b(\varphi_c - \varphi_a) + \vartheta_c(\varphi_a - \varphi_b)}. \tag{96}$$

Es gibt also die Beobachtung der zusammengehörigen Werte ϑ und φ in drei Querschnitten sogleich l/l' und, da die elektrische Leitfähigkeit l' leicht auf anderem Wege bestimmt werden kann, auch den absoluten Wert von l.

Die Messungen sind an stabförmigen Leitern angestellt worden, in denen die Strömungen als der Achse parallel verlaufend betrachtet werden konnten; zur Beobachtung der Temperaturen waren in die Stäbe enge Löcher gebohrt und in dieselben feine Thermoelemente eingesenkt. Die äußere thermische Isolation war in großer Annäherung, aber nicht streng zu realisieren und erforderte Korrektionsbetrachtungen. Die elektrischen Leitfähigkeiten wurden an denselben Präparaten bestimmt. Sowohl die elektrischen, als die thermischen Leitfähigkeiten variieren etwas mit der Temperatur; bei den Beobachtungen waren aber die Temperaturen verschiedener Stellen der Stäbe so wenig verschieden, daß jene Größen in Näherung als konstant angesehen werden konnten.

§ 21. Beobachtungsresultate.

Ähnlich, wie am Ende des vorigen Abschnittes, mögen auch hier einige Beobachtungsresultate Platz finden.

Nach dem Kohlrauschschen Verfahren des elektrisch geheizten Körpers sind u. a. folgende Werte für die innere thermische Leitfähigkeit bei 18° und bei 100° Celsius gefunden worden:*)

Bi	$l_{18} = 0{,}081$	$l_{100} = 0{,}067$
Ni	$= 0{,}59$	$= 0{,}58$
Fe	$= 0{,}60$—067	$= 0{,}59$—$0{,}60$
Al	$= 2{,}01$	$= 2{,}06$
Cu	$= 3{,}68$—$3{,}84$	$= 3{,}60$—$3{,}79$
Ag	$= 4{,}21$	$= 4{,}14$.

Für verschiedene Glassorten fand Focke**) nach den S. 42 und 40 beschriebenen Methoden Werte zwischen 0,0016 und 0,0027; dabei ergab sich der Koeffizient $\bar{l}$ der Leitung von Glas zu lebhaft umgerührtem Wasser von der Ordnung 0,067.

Die Zahlen setzen (wie S. 17 generell erwähnt ist) wissenschaftliche Einheiten, also in unserem Falle Sekunden, Centimeter und Grammkalorien voraus. l kann demgemäß anschaulich als die Anzahl der Grammkalorien

*) Jaeger und Diesselhorst, Berl. Ber. Bd. 38 p. 719, 1899.
**) Focke l. c.

gedeutet werden, die in einer Sekunde durch die Fläche eines Quadratcentimeters strömen, wenn die Temperatur längs eines Centimeters um 1° Celsius fällt. Diese Deutung ist indessen nur eine numerische, da bei ihr der Dimension von l, die in (49) angegeben ist, nicht Rechnung getragen wird. $\bar{l}$ bezieht sich analog auf die Temperaturdifferenz von 1° zwischen dem festen Körper und der umgerührten Flüssigkeit resp. dem umgebenden Gas.

Um auch ein Beispiel für einen Krystall anzuführen, so sei erwähnt, daß die S. 35 beschriebene Isothermenmethode für Quarz (der dem rhomboëdrischen System angehört) das Achsenverhältnis der Ellipse zu 0,76, also das Verhältnis der Leitfähigkeiten l_3/l_1 zu 0,576 ergab, wobei die größere Leitfähigkeit parallel der krystallographischen Hauptachse stattfindet.

Wendet man die Formeln (56) u. (57) auf den Fall einer Quarzdoppelplatte an, deren Ebene die krystallographische Hauptachse enthält, und deren Y-Achse mit der Hauptachse den Winkel von 45° einschließt, so erhält man den Winkel $\nu_s, y = 15°$ ca. Es weicht also für die Richtung dieser Y-Achse die Wärmeströmung um etwa 15° von der Normalen auf der Isotherme ab, und die beiden Isothermenhälften in Fig. 2 schließen miteinander einen Winkel von etwa 30° ein.

§ 22. Das Problem der allgemeinen Thermodynamik.

Die im vorstehenden behandelten Gebiete der Thermometrie, der Kalorimetrie und der Wärmeleitung stellen im wesentlichen das dar, was man bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts unter Wärmelehre verstand; dabei ist allerdings die eigentliche Wärmestrahlung ausgelassen resp. der ihr nächst verwandten Optik zugerechnet. Um jene Zeit lenkten die Wechselbeziehungen zwischen thermischen und mechanischen Vorgängen die Aufmerksamkeit nachhaltiger auf sich, und es entstand für diese eine Theorie, die man als mechanische Wärmetheorie oder Thermodynamik den Gesetzen der früher betrachteten sogenannten reinen Wärmevorgänge anzureihen pflegte.

Mit der Zeit kam man indessen zu der Einsicht, daß es Erscheinungen, in denen sich nur thermische Vorgänge abspielen, in Wirklichkeit gar nicht gibt, daß mechanische

Veränderungen überall beteiligt sind und gelegentlich nur deshalb nicht auffallen, weil ihre thermischen Wirkungen entweder faktisch gering sind oder aber derartig konstant bleiben, daß sie ihre Abhängigkeit von mechanischen Ursachen nicht enthüllen. Hierdurch gelangte der ursprünglich den anderen Teilen gleich geordnete Teil der Theorie, welcher jene mechanischen Einwirkungen auf thermische Vorgänge behandelte, zu einer ganz neuen und überragenden Bedeutung; die Gesetze der sogenannten reinen Wärmevorgänge erschienen als bloße Annäherungen oder Grenzfälle, und die Thermodynamik wurde zu der alle Wärmeerscheinungen umfassenden Theorie, die allerdings vielfach mit Begriffen operiert, welche der älteren Wärmelehre entlehnt sind.

Um diese Begriffe in einfachster Weise einzuführen, sind im Vorstehenden die wichtigsten Gesetze aus dem Gebiete der Thermometrie, der Kalorimetrie und der Wärmeleitung entwickelt worden. Aber auf alle diese Gesetze werden wir im Folgenden, in der allgemeinen Thermodynamik, von einem höheren und allgemeineren Standpunkte aus zurückkommen.

Dabei werden wir den Stoff in drei Teile ordnen. Im ersten Teil werden rein thermisch-mechanische Umsetzungen betrachtet, im zweiten daneben chemische und verwandte (also z. B. Aggregatzustands-) Änderungen, im dritten außer den vorgenannten auch elektromagnetische Einwirkungen zugelassen werden. Ein Anhang soll die Anwendung der Prinzipien der Thermodynamik auf Strahlungserscheinungen enthalten.

Die Anzahl der Begriffe, mit denen die allgemeine Thermodynamik operiert, ist hiernach sehr groß. Im Interesse leichterer Verständlichkeit wird im Folgenden — so wie dies vorstehend im Gebiete der Wärmelehre ausführlicher geschehen ist — das aus anderen Gebieten zu Entnehmende jedesmal kurz entwickelt werden; insbesondere werden die notwendigen Sätze der Mechanik und der Elektrodynamik in besonderen, die betreffenden Gebiete einleitenden Paragraphen zusammengestellt werden.

I. Teil.

Thermisch-mechanische Umsetzungen.

I. Kapitel.

Die Gleichung der Energie und das mechanische Wärmeäquivalent.

I. Abschnitt.

Mechanik eines Massenpunktes.

§ 23. Geschwindigkeit, Beschleunigung.

An die Spitze der Mechanik pflegt man das Prinzip zu stellen, daß ein Massenpunkt, der, längs einer geraden Linie fortschreitend, in gleichen Zeiten gleiche Wege zurücklegt, als sich selbst überlassen, dagegen jeder anders bewegte Punkt als Kräften unterworfen gelten soll. Auf diese Kräfte schließt man aus der Art der Abweichung seiner Bewegung von der geradlinigen gleichförmigen, wie folgt.

Bezeichnen x, y, z die nach der Annahme zeitlich variierenden Koordinaten des Massenpunktes in Bezug auf ein absolut festes, rechtwinkeliges Achsensystem, so gibt die Diagonale des aus x, y, z als Kanten konstruierten Parallelopipedes, d. h.

(1) $$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2},$$

die Entfernung des Punktes oder den Radiusvektor von dem Koordinatenanfang an,

(2) $$\frac{x}{r} = \cos(r, x), \frac{y}{r} = \cos(r, y), \frac{z}{r} = \cos(r, z)$$

sind die „Richtungskosinus“ von r.

Aus den ersten Differentialquotienten von x, y, z nach der Zeit, d. h. aus

(3) $$\frac{dx}{dt} = u, \frac{dy}{dt} = v, \frac{dz}{dt} = w,$$

leitet sich analog eine weitere gerichtete Größe ab, die wir mit V bezeichnen*) und die Geschwindigkeit des Punktes nennen; es gilt nämlich

(4) $$V = \sqrt{u^2 + v^2 + w^2},$$

(5) $$\frac{u}{V} = \cos(V, x), \frac{v}{V} = \cos(V, y), \frac{w}{V} = \cos(V, z).$$

u, v, w heißen die Komponenten der Geschwindigkeit V.

Setzt man in (4) die Werte (3) ein und bezeichnet mit

(6) $$\bar{d}s = \sqrt{dx^2 + dy^2 + dz^2}$$

das Wegelement, welches der Punkt während des Zeitelementes dt zurücklegt, so gilt auch

(7) $$V = \frac{\bar{d}s}{dt}.$$

Dabei ist wie S. 9 das Symbol $\bar{d}$ für eine unendlich kleine Größe benutzt, die kein Differential, sondern nur ein Diminutiv ist. V wird, wie die anderen Vektorgrößen $\bar{d}s$ und r, im allgemeinen absolut gerechnet.

Der Massenpunkt gilt nach dem im Eingang Gesagten als sich selbst überlassen, wenn u, v, w konstant sind.

Aus den zweiten Differentialquotienten der Koordinaten nach der Zeit, nämlich aus

(8) $$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{du}{dt} = a, \frac{d^2y}{dt^2} = \frac{dv}{dt} = b, \frac{d^2z}{dt^2} = \frac{dw}{dt} = c,$$

gewinnt man nach demselben Verfahren eine dritte gerichtete

*) Da Verwechselungen nicht zu befürchten sind, bedienen wir uns nachstehend der gebräuchlichen Symbole V und B, obgleich dieselben sonst in diesem Buch in der Bedeutung geführt werden, in der sie in der Einleitung benutzt sind.

Größe, die mit B bezeichnet und die Beschleunigung des Punktes genannt wird; es gilt also

(9) $$B = \sqrt{a^2 + b^2 + c^2},$$

(10) $$\frac{a}{B} = \cos(B, x), \quad \frac{b}{B} = \cos(B, y), \quad \frac{c}{B} = \cos(B, z).$$

Hiernach ist B von dV/dt im allgemeinen verschieden; a, b, c heißen die Komponenten der Beschleunigung B.

§ 24. Kraft, Masse.

Ist der Massenpunkt sich selbst überlassen, so verschwinden a, b, c; von Null verschiedene a, b, c weisen also auf die Einwirkung einer Kraft hin, und man setzt fest, daß die auf einen Massenpunkt wirkende Kraft K und die durch sie hervorgerufene Beschleunigung B einander parallel und proportional sind. Die Beziehung zwischen den beiden gerichteten Größen läßt sich sonach schreiben

(11) $$K \parallel B, \quad K = CB,$$

wobei C einen dem Massenpunkt individuellen, aber sowohl von seiner Bewegung, als von den wirkenden Kräften unabhängigen Faktor bezeichnet.

Denkt man einen Massenpunkt von homogener Substanz in n gleiche Stücke zerlegt, die sich gemeinsam bewegen, so müssen dieselben nach (11) zu K parallele Kräfte erfahren, und es erscheint naturgemäß deren Stärke gleich dem $n$ten Teil von K anzunehmen. Hieraus folgt, daß in diesem Falle der Faktor C der Gesamtmenge der in dem Punkt vereinigten Materie proportional sein muß, und man kann diese Beziehung verallgemeinern, wenn man Punkten von verschiedener Substanz dann gleiche Quantitäten Materie beilegt, wenn auf sie wirkende gleiche Kräfte gleiche Beschleunigungen hervorrufen. Versteht man unter k eine universelle Konstante, so ist diese Festsetzung enthalten in den Formeln

(12) $$K \parallel B, \quad K = kMB,$$

wobei M die Masse des Punktes bezeichnet.

§ 25. Das wissenschaftliche und das technische Einheitensystem.

Die universelle Konstante k hängt in letzter Instanz von den Einheiten ab, in denen man die Größen K, M, B ausdrückt. Allgemein kann man über den Aufbau der bisher eingeführten Funktionen aus den Fundamentalgrößen Länge (l), Zeit (t), Masse (m), d. h. über ihre Dimensionen, folgendes aussagen:

(13) $$[V] = lt^{-1},\ [B] = lt^{-2},\ [K/k] = mlt^{-2}.$$

Die Festsetzung über Längen-, Zeit- und Masseneinheit bestimmt somit auch die Einheiten von V, B und K/k. In Bezug auf Weiteres kommen aber zwei verschiedene Systeme von Verfügungen in Betracht.

Das wissenschaftliche System, das wir im allgemeinen bevorzugen werden, nimmt als Längeneinheit das Centimeter, als Zeiteinheit die Sekunde, als Masseneinheit das Gramm und setzt außerdem die Konstante $k = 1$, wodurch die Einheit der Kraft bestimmt ist. Man ist neuerdings übereingekommen, Zahlwerte, welche sich aus diesem Einheitensystem ergeben, ohne Benennung zu führen, also z. B. unter einer Kraft 7 eine solche zu verstehen, die einem Gramm Masse eine Beschleunigung 7 cm/(1 sek)^2 erteilt. Doch ist es, wenn man verschiedene Einheitensysteme nebeneinander zu benutzen Veranlassung hat, gelegentlich vorteilhaft, durch den Zusatz (gr, cm, sek) das zu Grunde liegende System zu charakterisieren; wenn es sich um eine Kraft handelt, wendet man auch wohl den herkömmlichen Namen Dyne für die wissenschaftliche Krafteinheit an.

Das technische System, das wegen seiner allgemeinen Anwendung in der technischen Thermodynamik hier nicht übergangen werden kann, benutzt als Längeneinheit das Meter, als Zeiteinheit die Sekunde, als Masseneinheit das Kilogramm und setzt überdies die Konstante $k = 1/g$, d. h. gleich dem Reziproken der Beschleunigung g, welche die Schwere im Meeresniveau und unter 45° geographischer Breite hervorruft. Es wird hierdurch die Dimension und die Einheit der Kraft gleich derjenigen der Masse, was sowohl Vorteile wie Nachteile im Gefolge hat; Verwechselungen kann man begegnen, indem man kg-Kraft und kg-Masse unterscheidet.

Wir werden weiterhin bei vorübergehender Benutzung des technischen Maßsystems die betreffenden Symbole mit dem Index t versehen. Demgemäß würden also die Formeln (12) unter Zufügung der betreffenden Dimensionalgleichungen zu schreiben sein:
im wissenschaftlichen System

$$(14)\qquad K \parallel B,\quad K = MB,\quad [K] = m\,l\,t^{-2};$$

im technischen System

$$(15)\qquad K_t \parallel B_t,\quad K_t = M_t B_t / g,\quad [K_t] = m.$$

§ 26. Die Bewegungsgleichungen für einen Massenpunkt.

Stellt man K durch eine Strecke vom Koordinatenanfang aus dar und bildet in Umkehrung des oben benutzten Verfahrens das Parallelopiped um K als Diagonale, so gilt, wenn X, Y, Z die Kanten desselben, und somit die Komponenten von K nach den Koordinatenachsen sind, wie früher,

$$(16)\qquad K = \sqrt{X^2 + Y^2 + Z^2},$$

$$(17)\qquad \frac{X}{K} = \cos(K, x),\ \frac{Y}{K} = \cos(K, y),\ \frac{Z}{K} = \cos(K, z).$$

Unter Rücksicht hierauf nehmen nun die Beziehungen (14) die symmetrische Form an

$$(18)\qquad M\frac{d^2 x}{dt^2} = X,\ M\frac{d^2 y}{dt^2} = Y,\ M\frac{d^2 z}{dt^2} = Z;$$

diese Formeln bestimmen, zusammen mit gegebenen Anfangswerten der Koordinaten und der Geschwindigkeitskomponenten, die Bewegung des Massenpunktes und bilden demgemäß die Grundlage der ganzen theoretischen Mechanik.

Die Kraftkomponenten X, Y, Z lassen sich in Summen von Teilkomponenten X_h, Y_h, Z_h zerlegen, und von diesen lassen sich wiederum je drei zu einer Teilkraft K_h zusammensetzen. Die Teilkräfte K_h sind der einen Kraft K äquivalent, wenn gilt

$$(19)\qquad X = \Sigma X_h,\quad Y = \Sigma Y_h,\quad Z = \Sigma Z_h,$$

die Summen Σ über alle Teilkräfte erstreckt. Diese Beziehungen drücken den Satz vom Polygon der Kräfte analytisch aus.

Unter den Teilkräften, die auf einen Massenpunkt wirken, kommen solche vor, deren Gesetzmäßigkeiten — bestehen sie nun in einer Abhängigkeit von der Zeit, vom Ort oder von der Geschwindigkeit des Punktes — direkt und ein für allemal vorgeschrieben sind. Daneben treten aber andere auf, deren Wirkungsgesetze nur indirekt durch gewisse Eigentümlichkeiten, sogenannte Bedingungen der Bewegung des Massenpunktes gegeben sind, wie insbesondere in den Fällen, daß der Punkt an eine Oberfläche oder Kurve gebunden ist. Diese Kräfte bezeichnen wir als Reaktionskräfte und wollen, wenn dergleichen in Aktion treten, die Formel (18) durch Zerlegung der Gesamtkomponenten in der Form schreiben

$$(20)\quad M\frac{d^2x}{dt^2}=X+X^0,\ M\frac{d^2y}{dt^2}=Y+Y^0,\ M\frac{d^2z}{dt^2}=Z+Z^0,$$

wobei jetzt X, Y, Z die direkt, X^0, Y^0, Z^0 die indirekt gegebenen oder Reaktionskomponenten bezeichnen.

§ 27. Die Gleichung der virtuellen Verrückungen.

Wir betrachten nun einen Punkt, der sich den vorstehenden Gleichungen gemäß bewegt, und denken diese seine Bewegung dadurch geändert, daß wir ihn in jedem Zeitpunkt um eine willkürlich wechselnde, unendlich kleine Strecke δs in beliebiger wechselnder Richtung von seiner wirklichen Lage ablenken. Die Komponenten von δs, das wiederum nur ein Diminutiv bezeichnet, seien $\delta x, \delta y, \delta z$.

Durch Zusammenfassung der Gleichungen (20) mit diesen Faktoren erhalten wir

$$(21)\quad \begin{aligned} &M\left(\frac{d^2x}{dt^2}\delta x+\frac{d^2y}{dt^2}\delta y+\frac{d^2z}{dt^2}\delta z\right)\\ &=(X+X^0)\,\delta x+(Y+Y^0)\,\delta y+(Z+Z^0)\,\delta z,\end{aligned}$$

oder bei Rücksicht auf die Bedeutung von $X/K, \ldots$ $X^0/K^0, \ldots\ \delta x/\delta s, \ldots$ auch

$$M\left(\frac{d^2x}{dt^2}\delta x+\frac{d^2y}{dt^2}\delta y+\frac{d^2z}{dt^2}\delta z\right) \tag{22}$$
$$=K\mathfrak{d}s\cos(K,\mathfrak{d}s)+K^0\mathfrak{d}s\cos(K^0,\mathfrak{d}s).$$

Das Produkt

$$\mathfrak{d}A=K\mathfrak{d}s\cos(K,\mathfrak{d}s) \tag{23}$$

heißt die Arbeit der Kraft K bei der Verschiebung $\mathfrak{d}s$; wie das Symbol $\mathfrak{d}$ andeutet, ist dasselbe im allgemeinen keine vollständige Variation.

Welcher Art die ausgeübte Reaktion auch sei, stets ist es möglich, ihre Arbeit

$$\mathfrak{d}A^0=X^0\delta x+Y^0\delta y+Z^0\delta z \tag{24}$$

zu Null zu machen; es ist dazu nur erforderlich, daß $\mathfrak{d}s$ in jedem Moment normal zu dem gleichzeitigen K^0 angenommen wird. Verrückungen $\mathfrak{d}s$, welche der Bedingung

$$\mathfrak{d}A^0=0 \tag{25}$$

genügen, heißen virtuelle Verrückungen, und die für sie geltende, aus (22) folgende Gleichung

$$M\left(\frac{d^2x}{dt^2}\delta x+\frac{d^2y}{dt^2}\delta y+\frac{d^2z}{dt^2}\delta z\right)=\mathfrak{d}A, \tag{26}$$

wo nun rechts die Arbeit allein der direkt gegebenen Kräfte steht, heißt die Gleichung der virtuellen Verrückungen.

Aus der letzten Formel lassen sich bei Heranziehung der für die Bewegung vorgeschriebenen Bedingungen die Ausgangsgleichungen zurückgewinnen.

Ein sehr allgemeiner und wichtiger Fall ist der, daß der Punkt zwei Bedingungen von der Form

$$\varphi(x,y,z,t)=0,\ \ \psi(x,y,z,t)=0 \tag{27}$$

unterworfen ist. In diesem Falle variiert man die Bedingungsgleichungen, wie es der nur gedachten, zeitlosen Verrückung entspricht, d. h. bei konstantem t, bildet also

$$(28)\qquad \begin{aligned} \frac{\partial\varphi}{\partial x}\delta x+\frac{\partial\varphi}{\partial y}\delta y+\frac{\partial\varphi}{\partial z}\delta z=0,\\ \frac{\partial\psi}{\partial x}\delta x+\frac{\partial\psi}{\partial y}\delta y+\frac{\partial\psi}{\partial z}\delta z=0,\end{aligned}$$

fügt diese Formeln mit zunächst unbestimmten Faktoren λ, μ multipliziert zu (26) hinzu und behandelt dann $\delta x, \delta y, \delta z$ als voneinander unabhängig. Es resultieren auf diese Weise die Formeln

$$(29)\qquad \begin{aligned} M\frac{d^2x}{dt^2}=X+\lambda\frac{\partial\varphi}{\partial x}+\mu\frac{\partial\psi}{\partial x},\\ M\frac{d^2y}{dt^2}=Y+\lambda\frac{\partial\varphi}{\partial y}+\mu\frac{\partial\psi}{\partial y},\\ M\frac{d^2z}{dt^2}=Z+\lambda\frac{\partial\varphi}{\partial z}+\mu\frac{\partial\psi}{\partial z},\end{aligned}$$

die mit (20) übereinstimmen und zugleich die Reaktionskomponenten X^0, Y^0, Z^0 durch die gegebenen Bedingungen ausdrücken; es folgt nämlich

$$(30)\qquad \begin{aligned} X^0=\lambda\frac{\partial\varphi}{\partial x}+\mu\frac{\partial\psi}{\partial x},\quad Y^0=\lambda\frac{\partial\varphi}{\partial y}+\mu\frac{\partial\psi}{\partial y},\\ Z^0=\lambda\frac{\partial\varphi}{\partial z}+\mu\frac{\partial\psi}{\partial z}.\end{aligned}$$

Der Anzahl der Unbekannten x, y, z, λ, μ entspricht die Anzahl der Gleichungen (27) und (29).

§ 28. Die Bedingungen für das Gleichgewicht eines Massenpunktes; Potentiale.

Ein spezieller Fall der Bewegung ist derjenige des Gleichgewichtes, der stattfindet, wenn mit verschwindender Geschwindigkeit auch die Beschleunigung, d. h. nach (9) $a=d^2x/dt^2$, $b=d^2y/dt^2$, $c=d^2z/dt^2$ Null ist; derselbe kann ersichtlich nur eintreten, wenn die Bedingungen der Bewegung von der Zeit unabhängig sind, muß aber gleichfalls durch die Grundformel (26) erledigt sein. Aus letzterer folgt unter den für das Gleichgewicht charakteristischen Voraussetzungen

$$(31)\qquad \delta A=0,$$

wobei, wenn die direkt gegebenen Kräfte von der Geschwindigkeit abhängen, in ihnen u, v, w gleich Null zu setzen sind; Gleichgewicht findet also statt, wenn bei verschwindender Geschwindigkeit die virtuelle Arbeit der direkt vorgeschriebenen Kräfte verschwindet.

Bei Heranziehung der Bedingungen folgt hieraus

$$(32)\qquad \begin{gathered} 0 = X + \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \mu \frac{\partial \psi}{\partial x}, \quad 0 = Y + \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \mu \frac{\partial \psi}{\partial y}, \\ 0 = Z + \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial z} + \mu \frac{\partial \psi}{\partial z}. \end{gathered}$$

Zum Gleichgewicht ist erforderlich, daß die parallelen Komponenten der direkt gegebenen und der Reaktionskräfte sich gegenseitig zerstören.

Ein sehr wichtiger allgemeiner Fall ist der, daß die Komponenten der direkt gegebenen Kräfte nur von den Koordinaten des bewegten Massenpunktes abhängen, und zwischen ihnen die Beziehungen stattfinden

$$(33)\qquad \frac{\partial Y}{\partial z} = \frac{\partial Z}{\partial y}, \quad \frac{\partial Z}{\partial x} = \frac{\partial X}{\partial z}, \quad \frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}.$$

hier läßt sich eine Funktion Φ, das Potential jener Kräfte, angeben, durch welche die X, Y, Z sich darstellen, wie folgt:

$$(34)\qquad X = -\frac{\partial \Phi}{\partial x}, \quad Y = -\frac{\partial \Phi}{\partial y}, \quad Z = -\frac{\partial \Phi}{\partial z}.$$

In diesem Falle gilt

$$(35)\qquad \delta A = -\delta \Phi,$$

die Arbeit hat die Form einer vollständigen Variation, und die Bedingung des Gleichgewichtes (31) lautet

$$(36)\qquad \delta \Phi = 0;$$

hier findet also Gleichgewicht in solchen mit den Bedingungen vereinbaren Positionen des Massenpunktes statt, in denen das Potential einen größten oder kleinsten Wert besitzt. Die Formeln (32) werden dabei zu

$$(37)\quad \frac{\partial \Phi}{\partial x} = \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \mu \frac{\partial \psi}{\partial x}, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial y} = \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \mu \frac{\partial \psi}{\partial y}, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial z} = \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial z} + \mu \frac{\partial \psi}{\partial z}.$$

Wir bemerken uns beiläufig, daß Φ, als ausschließlich durch die Formeln (34) definiert, nur bis auf eine additive Konstante bestimmt ist, über die nach Gutdünken und Bequemlichkeit verfügt werden kann.

§ 29. Die Gleichung der lebendigen Kraft für einen Massenpunkt.

Wenn die wirkliche Bewegung die Eigenschaft hat, daß bei ihr die Reaktionen keine Arbeit leisten, wie dies z. B. in leicht erkennbarer Weise dann stattfindet, wenn die Bedingungen von der Zeit unabhängig sind, so kann man auch auf sie die Gleichung (26) der virtuellen Verrückungen anwenden und, indem man in ihr setzt

$$(37)\quad \delta x = dx = \frac{dx}{dt} dt, \quad \delta y = dy = \frac{dy}{dt} dt, \quad \delta z = dz = \frac{dz}{dt} dt,$$

aus ihr folgern

$$(38)\quad \tfrac{1}{2} M d\left(\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2\right) = \tfrac{1}{2} M d V^2 = \bar{d} A.$$

Hierbei heißt

$$(39)\quad \tfrac{1}{2} M V^2 = \Psi$$

die lebendige Kraft des Massenpunktes, und die erhaltene Beziehung

$$(40)\quad d\Psi = \bar{d} A$$

die Gleichung der lebendigen Kraft.

Ihre Anwendung auf das Zeitintervall von t_1 bis t_2 gibt, wenn man

$$(41)\quad \int_{t_1}^{t_2} \bar{d} A = A_{12}$$

setzt,

$$(42)\quad \Psi_2 - \Psi_1 = A_{12},$$

wobei die Indices die Werte von Ψ in den Zeitpunkten t_1 und t_2 andeuten.

Bei Bewegungen, an denen Reaktionen keine Arbeit leisten, nimmt in jedem Zeitintervall die lebendige Kraft des Massenpunktes um den Betrag der gleichzeitig geleisteten Arbeit der direkt gegebenen Kräfte zu.

Hat die wirkende Kraft ein Potential Φ, ist also $\bar{d}A = -d\Phi$, so folgt aus (40)

$$(43) \qquad d\Psi = -d\Phi, \text{ also } \Psi + \Phi = \text{Konst.};$$

bei der Bewegung eines Massenpunktes unter der Wirkung eines Potentials behält die Summe aus lebendiger Kraft und Potential ihren Anfangswert unverändert bei. —

Ein Fall von besonderer Wichtigkeit und Einfachheit ist derjenige der Bewegung eines Massenpunktes unter der Wirkung der Schwerkraft. Rechnet man die Z-Achse von dem Erdzentrum hinweg, so gilt hier

$$X = 0, \quad Y = 0, \quad Z = -Mg,$$

wobei Mg das Gewicht des Massenpunktes M heißt; die Arbeit, welche die Schwere leistet, ist

$$\bar{d}A = -Mg\,dz,$$

also das Potential der Schwerkraft

$$\Phi = +Mgz,$$

und aus (43) folgt

$$V^2 - 2gz = \text{Konst.};$$

die Geschwindigkeit eines schweren Punktes, der bei gegebenem Anfangszustand irgend welchen von der Zeit unabhängigen Bedingungen unterliegt, hängt allein von der Höhe z über der Erdoberfläche ab.

Um einen unter beliebigen Kräften stehenden Massenpunkt ohne merkliche Beschleunigung zu bewegen, muß man auf ihn eine Kraft ausüben, welche die Resultante der gegebenen Kräfte unendlich wenig übertrifft, also praktisch ihr gleich ist. Die Arbeit, die man hierbei leistet, ist dann derjenigen entgegengesetzt gleich, welche die gegebenen Kräfte bei der betreffenden Dislokation leisten. Demgemäß ist auch die

Arbeit, die erforderlich ist, um einen schweren Massenpunkt M durch eine Höhe h zu heben (worunter immer eine Bewegung mit unmerklicher Beschleunigung verstanden wird) gegeben durch

$$A = Mgh. \text{ —} \tag{44}$$

Die lebendige Kraft Ψ ist nach ihrer Definition stets positiv und bei verschwindender Geschwindigkeit Null. Die zeitliche Änderung $d\Psi$ kann sowohl positiv als negativ sein, ist aber beim Beginn der Bewegung aus einem Zustand der Ruhe, welche kein Gleichgewicht ist, jedenfalls positiv. Unter den gleichen Umständen gilt hiernach auch

$$\bar{d}A > 0, \tag{45}$$

oder wenn die direkt gegebene Kraft ein Potential besitzt,

$$d\Phi < 0. \tag{46}$$

Die letztere Ungleichung gestattet u. a. den Charakter des Gleichgewichts zu bestimmen, das der Bedingung (36) entspricht. Denn wird der Massenpunkt in unendlich kleiner Entfernung von der durch $\delta\Phi = 0$ gegebenen Gleichgewichtslage ruhend sich selbst überlassen, so bewegt er sich nach (46) in der Richtung nach kleineren Potentialen; er kehrt sonach in die Gleichgewichtslage zurück, oder entfernt sich von ihr, je nachdem in ihr Φ ein Minimum oder ein Maximum besitzt. Stellen kleinster Potentialwerte sind somit Lagen stabilen, Stellen größter aber Lagen labilen Gleichgewichtes.

§ 30. Dimensionen und Einheiten.

Nach den Beziehungen (35) und (40) besitzen in dem wissenschaftlichen Maßsystem Arbeit, Potential und lebendige Kraft dieselbe Dimension und dieselbe Einheit; es gilt nämlich nach (39)

$$[A] = [\Phi] = [\Psi] = ml^2t^{-2}. \tag{47}$$

Die wissenschaftliche Arbeitseinheit wird mitunter Erg genannt.

In dem technischen Maßsystem sind die Beziehungen andere; an Stelle der Gleichungen (40) und (43) treten die folgenden

(48) $$d\Phi_t = g_t \bar{d} A_t, \quad d\Psi_t = -g_t d\Phi_t;$$

also ist

(49) $$[\Psi_t] = ml^2 t^{-2}, \quad [A_t] = [\Phi_t] = ml.$$

Die technische Arbeitseinheit wird demgemäß auch direkt als Kilogramm-Meter (kgm) bezeichnet.

Bei Kraftmaschinen kommt für die Beurteilung ihrer Wirkung die Zeit, in der eine bestimmte Arbeit geleistet wird, wesentlich in Betracht; man mißt ihren Effekt demgemäß durch den Wert des Quotienten

(50) $$F = \frac{\bar{d} A}{dt}.$$

Für den Effekt gilt somit

(51) $$[F] = ml^2 t^{-3}, \quad [F_t] = mlt^{-1}.$$

Als eine Pferdestärke bezeichnet man in der Technik den Effekt von 75 kgm/sek.

Was die numerischen Beziehungen zwischen den verschiedenen abgeleiteten Einheiten der beiden Systeme, resp. den Zahlwerten der in ihnen ausgedrückten Größen angeht, so folgen dieselben unmittelbar aus dem Verhältnis zwischen den beiderseitigen Massen- und Längeneinheiten, wonach die Zahlwerte in den Beziehungen

$$M : M_t = 1000, \quad L : L_t = 100$$

stehen, sowie aus dem Wert

$$g_t = 9{,}81.$$

So findet sich z. B. 1 kg-Kraft $= 9{,}81 . 10^5$ Dynen, 1 kgm Arbeit $= 9{,}81 . 10^7$ Erg, 1 Pferdestärke $= 7{,}36 . 10^9$ Erg/sek.

II. Abschnitt.

Mechanik eines Punktsystems.

---

§ 31. Die Bewegungsgleichungen und die Gleichung der virtuellen Verrückungen.

Mehrere Massenpunkte betrachtet man dann als zu einem Punktsystem gehörig, wenn dieselben Kräfte erfahren, welche ganz oder zum Teil durch die Anwesenheit der übrigen Punkte bedingt sind. Charakterisiert man die auf einen Massenpunkt M_h bezüglichen Größen gleichfalls durch den unteren Index h, so werden die auf ihn wirkenden Kräfte in drei Teile zerfallen, in direkt gegebene Kräfte K_h, die von der Anwesenheit der übrigen Punkte unabhängig sind und als äußere Kräfte bezeichnet werden, in direkt gegebene Kräfte K_{hk}, die je durch die Anwesenheit eines anderen Massenpunktes M_k bedingt werden und innere Kräfte heißen, und in Reaktionskräfte K_h^0, die indirekt, d. h. durch die Bedingungen von der Form

$$\varphi_i(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \ldots, t) = 0, \tag{52}$$

welche die Bewegungsfreiheit des Systems beschränken, gegeben sind. Demgemäß nehmen hier die Fundamentalgleichungen (20) für den Massenpunkt M_h die Form an

$$\begin{aligned} M_h \frac{d^2 x_h}{dt^2} &= X_h + \sum_{k(h)} X_{hk} + X_h^0, \\ M_h \frac{d^2 y_h}{dt^2} &= Y_h + \sum_{k(h)} Y_{hk} + Y_h^0, \\ M_h \frac{d^2 z_h}{dt^2} &= Z_h + \sum_{k(h)} Z_{hk} + Z_h^0. \end{aligned} \tag{53}$$

Die Summen mit dem Index $k(h)$ sind über alle Massenpunkte des Systems mit Ausschluß von M_h zu erstrecken.

Wiederum verstehen wir unter δx_h, δy_h, δz_h die Komponenten gedachter Verrückungen δs_h, welche die Bewegung des Punktes M_h zeitlos verändern. Bringen wir dieselben als Faktoren an den Gleichungen (53) an und summieren letztere über alle Punkte des Systems, so resultiert

$$(54)\quad \begin{aligned} &\sum_h M_h\left(\frac{d^2 x_h}{dt^2}\delta x_h + \frac{d^2 y_h}{dt^2}\delta y_h + \frac{d^2 z_h}{dt^2}\delta z_h\right) \\ &= \sum_h (X_h \delta x_h + Y_h \delta y_h + Z_h \delta z_h) \\ &+ \sum_h \sum_{k(h)} (X_{hk}\delta x_h + Y_{hk}\delta y_h + Z_{hk}\delta z_h) \\ &+ \sum_h (X_h^0 \delta x_h + Y_h^0 \delta y_h + Z_h^0 \delta z_h). \end{aligned}$$

In dieser Gleichung stehen rechts die Gesamtarbeiten der äußeren und der inneren direkt gegebenen Kräfte, sowie der Reaktionen an dem Punktsystem, die kurz δA_a, δA_i und δA_r geschrieben werden mögen.

Wiederum ist es stets möglich, die Verrückungen δs_h so zu wählen, daß die Arbeit δA_r der Reaktionen verschwindet. Dadurch gewinnt man die Gleichung der virtuellen Verrückungen für ein Punktsystem in der Form

$$(55)\quad \sum_h M_h\left(\frac{d^2 x_h}{dt^2}\delta x_h + \frac{d^2 y_h}{dt^2}\delta y_h + \frac{d^2 z_h}{dt^2}\delta z_h\right) = \delta A_a + \delta A_i.$$

Aus dieser Formel lassen sich bei Heranziehung der Bedingungen (52) die Ausgangsgleichungen (53) in der S. 57 erörterten Weise zurückgewinnen; sie kann letztere somit vertreten.

Für den Fall des Gleichgewichtes nimmt sie die Form an

$$(56)\quad \delta A_a + \delta A_i = 0;$$

das Punktsystem befindet sich also dann in einer Gleichgewichtslage, wenn die virtuelle Arbeit der sämtlichen direkt gegebenen Kräfte verschwindet.

§ 32. Innere Kräfte mit Potentialen.

Sind die inneren Kräfte K_{hk} nur Funktionen der Koordinaten x_h, y_h, z_h und x_k, y_k, z_k und haben sie die Eigenschaft, daß nicht nur

$$(57)\quad \frac{\partial Y_{hk}}{\partial z_h} = \frac{\partial Z_{hk}}{\partial y_h}, \quad \frac{\partial Z_{hk}}{\partial x_h} = \frac{\partial X_{hk}}{\partial z_h}, \quad \frac{\partial X_{hk}}{\partial y_h} = \frac{\partial Y_{hk}}{\partial x_h},$$

sondern auch

$$(58)\quad \frac{\partial Y_{hk}}{\partial z_k} = \frac{\partial Y_{kh}}{\partial z_h}, \quad \frac{\partial Z_{hk}}{\partial y_k} = \frac{\partial Z_{kh}}{\partial y_h}, \ldots$$

ist, so existiert eine Funktion Φ der Art, daß alle inneren Komponenten sich aus ihr ableiten lassen nach dem Schema

$$(59)\quad \sum_{k(h)} X_{hk} = -\frac{\partial \Phi}{\partial x_h}, \quad \sum_{k(h)} Y_{hk} = -\frac{\partial \Phi}{\partial y_h}, \quad \sum_{k(h)} Z_{hk} = -\frac{\partial \Phi}{\partial z_h}.$$

In diesem Falle nennt man aus später darzulegenden Gründen die inneren Kräfte des Systems konservativ.

Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die zwischen zwei Punkten M_h und M_k stattfindenden Kräfte K_{hk} und K_{kh} entgegengesetzte, in die Verbindungslinie r_{hk} fallende Richtungen besitzen, während ihre absoluten Größen einander gleich sind und nur von dem Abstand der beiden Punkte, d. h. von

$$r_{hk} = r_{kh} = \sqrt{(x_h - x_k)^2 + (y_h - y_k)^2 + (z_h - z_k)^2}$$

abhängen. Hier gilt nämlich

$$(60)\quad \begin{gathered} X_{hk} = -X_{kh} = K_{hk}\frac{x_h - x_k}{r_{hk}}, \quad Y_{hk} = -Y_{kh} = K_{hk}\frac{y_h - y_k}{r_{hk}}, \\ Z_{hk} = -Z_{kh} = K_{hk}\frac{z_h - z_k}{r_{hk}}, \end{gathered}$$

also

$$(61)\quad \begin{aligned} &(X_{hk}\,\delta x_h + Y_{hk}\,\delta y_h + Z_{hk}\,\delta z_h) \\ &+ (X_{kh}\,\delta x_k + Y_{kh}\,\delta y_k + Z_{kh}\,\delta z_k) \\ &= \frac{K_{hk}}{r_{hk}}\left[(x_h - x_k)\,\delta(x_h - x_k) + (y_h - y_k)\,\delta(y_h - y_k)\right. \\ &\qquad \left. + (z_h - z_k)\,\delta(z_h - z_k)\right] = K_{hk}\,\delta r_{hk}; \end{aligned}$$

da aber K_{hk} nur r_{hk} enthält, so läßt sich dies $= -\delta\Phi_{hk}$ setzen, unter $\Phi_{hk} = \Phi_{kh}$ eine Funktion von r_{hk} allein verstanden, für welche gilt

$$(62)\quad X_{hk} = -\frac{\partial \Phi_{hk}}{\partial x_h}, \quad Y_{hk} = -\frac{\partial \Phi_{hk}}{\partial y_h}, \quad Z_{hk} = -\frac{\partial \Phi_{hk}}{\partial z_h}.$$

Zugleich wird in diesem Falle

(63) $$\Phi = \underset{hk}{S}\,\Phi_{hk},$$

unter S die Summe über alle Kombinationen h und k innerhalb des Punktsystems verstanden.

Φ führt den Namen des inneren Potentiales des Systems oder des Potentiales des Systems auf sich selbst; Φ_{hk} heißt das Potential der Wechselwirkung zwischen M_h und M_k.

Existiert ein inneres Potential Φ, so nimmt die Arbeit der inneren Kräfte die Form

(64) $$\delta A_i = -\delta\Phi$$

an, und die Gleichgewichtsbedingung (56) verwandelt sich in

(65) $$\delta A_a - \delta\Phi = 0.$$

Sind insbesondere äußere Kräfte nicht wirksam, so wird hieraus

(66) $$\delta\Phi = 0;$$

ein, außer Reaktionen, nur inneren Kräften mit einem Potential unterworfenes Punktsystem ist somit im Gleichgewicht, wenn das Potential einen größten oder kleinsten Wert besitzt.

§ 33. Die Gleichung der lebendigen Kraft und der Energie für ein Punktsystem.

Sind die Bedingungen derartige, daß bei der wirklichen Bewegung ihre Reaktionen keine Arbeit leisten, so kann man wiederum die virtuellen Verrückungen δs_h mit den faktisch während dt zurückgelegten Wegen $\bar{d} s_h$ vertauschen und erhält dann analog zu (38)

(67) $$\tfrac{1}{2}\sum_h M_h d V_h^2 = \bar{d} A_a + \bar{d} A_i.$$

Führt man hierin die lebendige Kraft des ganzen Punktsystems

(68) $$\Psi = \tfrac{1}{2}\sum_h M_h V_h^2$$

ein, so resultiert die Gleichung der lebendigen Kraft für das System in der (40) entsprechenden Form

(69) $$d\Psi = \bar{d}A_a + \bar{d}A_i$$

oder, bei Anwendung auf das Intervall von t_1 bis t_2,

(70) $$\Psi_2 - \Psi_1 = (A_a + A_i)_{12}.$$

Bei Bewegungen eines Punktsystems, an dem die Reaktionen eine Arbeit nicht leisten, nimmt die lebendige Kraft in jedem Zeitintervall um die Summe aller gleichzeitig geleisteten Arbeiten zu.

Im Falle des Beginnens der Bewegung aus dem Zustand der Ruhe, in dem kein Gleichgewicht stattfand, ist $d\Psi > 0$, also

(71) $$\bar{d}A_a + \bar{d}A_i > 0,$$

und bei Existenz eines inneren Potentiales Φ

(72) $$\bar{d}A_a - d\Phi > 0.$$

Wirken endlich äußere Kräfte nicht, so gilt

(73) $$d\Phi < 0,$$

eine Beziehung, die mit (46) übereinstimmt und den gleichen Schluß gestattet. Bei einem äußeren Kräften nicht unterworfenen Punktsystem ergeben hiernach Konfigurationen, denen Minima des innereren Potentiales entsprechen, stabile, solche, denen Maxima entsprechen, labile Gleichgewichtslagen. —

Bei Existenz eines inneren Potentiales läßt sich nun auch die Formel (69) schreiben, indem wir jetzt den Index a an A, als nicht mehr erforderlich, beseitigen,

(74) $$d(\Psi + \Phi) = \bar{d}A.$$

Die hier in der Klammer links vereinigten Glieder $\Psi + \Phi$ sind beide nur von der momentanen Konfiguration und Bewegung des Punktsystems, dagegen von den äußeren Kräften direkt nicht abhängig; der Einfluß der letzteren ist vielmehr allein in dem rechtsstehenden Glied enthalten. Man faßt demgemäß die ersteren Glieder in eine einzige Funktion

(75) $$E = \Psi + \Phi$$

zusammen, die man als die Energie des Punktsystems

bezeichnet, während man ihre Teile Ψ und Φ einander als kinetische und potentielle Energie gegenüberstellt.

Die Gleichung

$$dE = \bar{d}A \tag{76}$$

sagt dann aus, daß bei einem konservativen System in jedem Zeitelement die Energie des Systems um den Betrag der gleichzeitig von den äußeren Kräften an dem System geleisteten Arbeit zunimmt. Über ein endliches Zeitintervall integriert, liefert sie

$$E_2 - E_1 = A_{12}, \tag{77}$$

und, falls dem Anfangs- und dem Endzustand die gleiche Energie entspricht, — insbesondere wenn der Anfangs- und der Endzustand identisch sind, der Vorgang einen sogenannten Kreisprozeß darstellt, — in einfacher Bezeichnung

$$(A) = 0. \tag{78}$$

Fehlen äußere Kräfte, so wird

$$dE = 0, \quad E = E_0, \tag{79}$$

unter E_0 eine Konstante verstanden. Für ein sich selbst überlassenes System der betrachteten Art ist die Energie konstant. In der Gültigkeit dieses Satzes liegt die Begründung des Namens konservativ für Kräfte, die ein Potential haben.

Für das innere Potential Φ und die Energie E gilt dasselbe, was auf S. 59 bezüglich des Potentials auf einen Massenpunkt erwähnt ist. Da diese Funktionen nur durch ihre Differentiale definiert sind, so sind sie auch nur bis auf eine additive Konstante bestimmt, über die, solange nicht weitere Festsetzungen allgemeiner Art getroffen werden, in jedem einzelnen Fall nach Belieben verfügt werden kann.

§ 34. Arbeitsmaschinen aus starren und ideal deformierbaren Körpern.

Zu den Punktsystemen, auf welche die vorstehenden Gleichungen die Anwendung gestatten, zählt man in erster Linie die starren Körper, die man aus Massenpunkten aufgebaut denken kann, welche durch starre Verbindungen

oder aber durch wechselwirkende Kräfte der S. 65 behandelten Art, die jeder Entfernungsänderung unendlich stark widerstehen, in unveränderlicher gegenseitiger Lage erhalten werden. In ersterem Falle ist Φ verschwindend, und es sind von der Zeit unabhängige Bedingungen für die Bewegung vorhanden; im zweiten Falle ist Φ bei den wirklichen Bewegungen merklich konstant. In jedem Falle gilt die Energiegleichung mit herausfallendem Φ; die Energie reduziert sich auf die lebendige Kraft resp. auf die kinetische Energie, und die allgemeine Energiegleichung (76) auf

$$d\Psi = \bar{d}A. \tag{80}$$

Beispiele für ihre Anwendung bieten die gewöhnlichen mechanischen Arbeitsmaschinen. Insbesondere liefert sie für einen Kreisprozeß, der, von Ruhe ausgehend, zur Ruhe zurückkehrt, die Summe aller äußeren Arbeiten gleich Null; indem man positive Arbeiten als an dem System aufgewendet oder geleistet, negative als aus dem System entnommen oder gewonnen bezeichnet, kann man sagen, daß nach diesem Satz durch eine Maschine, die nur starre Körper (zu denen wir auch unausdehnbare Seile zählen dürfen) und nur mechanische Kräfte in Arbeit treten läßt, Arbeiten zwar transformiert, nämlich in einer andern Form gewonnen als aufgewendet, aber weder geschaffen noch vernichtet werden können. Ein Arbeiter kann also mit einer Winde einen Steinblock heben, den er direkt nicht bewältigen kann, da er direkt keine dessen Gewicht Mg überwindende Kraft auszuüben vermag; aber die von ihm zu leistende Arbeit ist dieselbe, als wenn er den Block in Stücke, die er einzeln zu bewältigen vermöchte, zerlegt, die gewünschte Höhe hinauftrüge.

Den hier zuerst hervorgetretenen Satz, daß ein Arbeitsgewinn ohne gleichen Arbeitsaufwand mit den mechanischen Prinzipien, die wir zu Grunde gelegt haben, unvereinbar ist, nennt man (nicht eben glücklich) den Satz von der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile erster Art, indem man unter diesem Perpetuum mobile eine Maschine versteht, die Arbeit leistet ohne einen äquivalenten Aufwand zu erfordern.

Auch vollkommen elastische Körper und reibungslose Flüssigkeiten oder Gase, die wir zusammen als ideal

deformierbare Körper bezeichnen wollen, stellt man sich als Punktsysteme vor, welche den oben gemachten Voraussetzungen genügen, also ihre spezifischen Eigenschaften auf Grund von konservativen Kräften besitzen, die zwischen den einzelnen Massenpunkten wirken. Hier ändert sich Φ, das innere Potential, mit der geänderten Konfiguration und nimmt denselben Wert nur bei gleicher oder (im Falle einer Flüssigkeit) bei gleichwertiger Konfiguration wieder an. Es ist klar, daß auch auf eine Maschine, welche (etwa neben starren Körpern) Medien dieser Art benutzt, die Gleichung (76) unmittelbar anwendbar ist, d. h., daß auch eine solche Maschine kein Perpetuum mobile erster Art darstellen kann.

§ 35. Sichtbare und unsichtbare mechanische Vorgänge.

Wir wollen nun ein System von Massenpunkten — etwa einen starren oder ideal deformierbaren Körper — betrachten, das sich durch Flächen derartig in Teile zerlegen läßt, daß die in einem abgetrennten Raume befindlichen Punkte immer von derselben Fläche umgeben bleiben; dabei können die Grenzflächen mit der Zeit sowohl Ort, als Gestalt ändern. Für ein jedes Teilsystem j denken wir uns den sogenannten Schwerpunkt bestimmt, dessen Koordinaten ξ_j, η_j, ζ_j definiert sind durch die Formeln

$$(81)\quad \xi_j \Sigma_j m_h = \Sigma_j x_h m_h\,,\quad \eta_j \Sigma_j m_h = \Sigma_j y_h m_h\,,\quad \zeta_j \Sigma_j m_h = \Sigma_j z_h m_h\,,$$

die Summen über das Teilsystem j erstreckt. Ferner führen wir für dieses Teilsystem die relativen Koordinaten der Massenpunkte a_h, b_h, c_h gegen den Schwerpunkt nach dem Schema

$$(82)\qquad x_h = \xi_j + a_h,\quad y_h = \eta_j + b_h,\quad z_h = \zeta_j + c_h$$

ein und bemerken, daß die a_h, b_h, c_h nach (81) den Bedingungen

$$\Sigma_j a_h m_h = 0,\quad \Sigma_j b_h m_h = 0,\quad \Sigma_j c_h m_h = 0$$

entsprechen.

Bilden wir dann die lebendige Kraft Ψ_j des Teilsystems und setzen kurz

$$\left(\frac{d\xi_j}{dt}\right)^2 + \left(\frac{d\eta_j}{dt}\right)^2 + \left(\frac{d\zeta_j}{dt}\right)^2 = V_j^2,\quad \left(\frac{da_h}{dt}\right)^2 + \left(\frac{db_h}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dc_h}{dt}\right)^2 = \omega_h^2,$$

so ergibt eine einfache Reduktion

(83) $$\Psi_j = \frac{1}{2} V_j^2 \Sigma_j m_h + \frac{1}{2} \Sigma_j \omega_h^2 m_h;$$

die lebendige Kraft des Teilsystems ist also gleich der lebendigen Kraft seines Schwerpunktes, falls in diesem alle Massen vereinigt gedacht werden, zuzüglich der lebendigen Kraft der Bewegung aller Punkte des Systems relativ zum Schwerpunkt.

Summiert man die Formel (83) über alle Teilsysteme, so erhält man links die lebendige Kraft Ψ des ganzen Systems und man kann das Resultat schreiben

(84) $$\Psi = \Psi_a + \Psi_i,$$

wobei Ψ_a die lebendigen Kräfte aller Schwerpunkts- oder äußeren, Ψ_i diejenigen aller Relativ- oder inneren Bewegungen umfaßt.

Das innere Potential Φ des ganzen Systems ist nach (63) die Summe über alle Wechselwirkungspotentiale, die innerhalb des Punktsystems wirken. Faßt man hier den Teil der Summe, der Potentiale zwischen den Punkten verschiedener Teilsysteme umfaßt, in das Symbol Φ_a, denjenigen, der sich auf die Punkte je desselben Teilsystemes bezieht, in das Symbol Φ_i zusammen, so gilt analog zu (84)

(85) $$\Phi = \Phi_a + \Phi_i.$$

Unter den gemachten Voraussetzungen ist dann $E = \Psi_a + \Phi_a + \Psi_i + \Phi_i$ und

(86) $$dE = d(\Psi_a + \Phi_a) + d(\Psi_i + \Phi_i) = \bar{d}A.$$

Wir wollen diese Formel auf ein Massensystem anwenden, das sich der Beobachtung als kontinuierlicher deformierbarer Körper darstellt, d. h., von dessen Konfiguration und Bewegung wir nur das wahrnehmen, was kleine räumliche Bereiche, im Ganzen betrachtet, zeigen. Wir können hier $\Psi_a + \Phi_a$ als die Summe E_a der direkt an den Volumenelementen beobachtbaren Energien, $\Psi_i + \Phi$ als diejenige E_i der unsichtbaren inneren Energien der Volumenelemente deuten. Dann zeigt die abgeleitete Gleichung, daß zwischen der Energie E_a und der äußeren Arbeit $\bar{d}A$ die Beziehung $dE_a = \bar{d}A$ keineswegs erfüllt ist, daß also, nur auf die direkt wahrnehmbaren Veränderungen angewandt, die Energiegleichung (76) unrichtig sein würde.

Wir schließen hieraus, daß auch bei rein mechanischen Systemen Verhältnisse vorkommen können, bei denen die direkte Wahrnehmung einen Widerspruch mit der Energiegleichung ergibt, obwohl dieselbe faktisch erfüllt ist — ein Resultat, das wir für das Folgende vormerken.

§ 36. Körperliche und Druckkräfte.

Bei dem Übergang von einem Punktsystem zu einem (anscheinend) kontinuierlichen Körper ändert sich die Form der Bewegungsgleichungen, insofern allenthalben an Stelle der Summen über alle Massenpunkte Integrale über alle mit Masse erfüllten Raumelemente $dm = \varrho dk$ treten, unter ϱ die Dichte verstanden. So nimmt z. B. die lebendige Kraft die Form

(87) $$\Psi = \frac{1}{2}\int V^2 dm$$

an. Insbesondere aber pflegen die Kräfte in einer von der früheren abweichenden Weise gerechnet zu werden.

Von den direkt gegebenen äußeren Kräften unterscheidet man zwei Arten, je nachdem sie sich in merklicher Stärke auf endliche oder nur auf unendlich kleine Entfernungen erstrecken. Erstere wirken im allgemeinen proportional mit dem Volumenelement dk, auf das man sie bezieht, und ihre Komponenten werden daher in der Form $X'dk$, $Y'dk$, $Z'dk$ angesetzt. Letztere können sich nur auf die der äußeren Begrenzung des Körpers unmittelbar anliegenden Teile erstrecken und werden demgemäß, als dem betreffenden Oberflächenelement do proportional, in der Form $\overline{X}do$, $\overline{Y}do$, $\overline{Z}do$ eingeführt.

Die beiderseitigen Resultierenden K' und $\overline{K}$, die man wohl als körperliche und Oberflächenkräfte oder Drucke unterscheidet, haben natürlich, als auf das Volumen, resp. die Fläche Eins bezogen, nicht die in (14) gegebene Dimension; es gilt vielmehr

(88) $$[K'] = ml^{-2}t^{-2}, \quad [\overline{K}] = ml^{-1}t^{-2},$$

und entsprechend

(89) $$[K_t'] = ml^{-3}, \quad [\overline{K}_t] = ml^{-2}.$$

Die Einheiten der beiden Kraftarten in den beiden Maßsystemen ergeben sich nach dem Gesagten von selbst, sie

sind im wissenschaftlichen Maßsystem eine Dyne auf ein cm^3 resp. ein cm^2, im technischen eine kg-Kraft auf ein m^3 resp. ein m^2. Indessen wird in beiden Systemen vielfach eine Hilfseinheit, der Druck einer Atmosphäre benutzt, gemessen durch das Gewicht einer Quecksilbersäule von 76 cm Höhe bei 0° Celsius und im Meeresniveau unter 45° geographischer Breite.

Hiernach ist in wissenschaftlichen Einheiten, da die Dichte des Quecksilbers unter den verlangten Umständen gleich 13,596 und $g = 980,6$ ist,

$$1 \text{ atm} = 76 \cdot 13,596 \cdot 980,6 = 1,013 \cdot 10^6;$$

im technischen System, wo die Dichte als die in kg ausgedrückte Masse eines Kubikmeters in 10^3 mal größeren Zahlen zu geben, dafür aber die Höhe der Quecksilbersäule gleich 0,76 zu setzen und der Faktor $g = 980,6$ zu beseitigen ist,

$$1 \text{ atm}_t = 0,76 \cdot 13596 = 10332.$$

Statt der letzteren Zahl wird wohl auch der abgerundete Wert 10000 kg/m^2 benutzt, der für 1 cm^2 einen Gesamtdruck von 1 kg, für 1 mm^2 einen solchen von 10 gr liefert.

§ 37. Die Arbeit eines allseitig gleichen normalen Druckes.

Für die Arbeiten der Kräfte K' und $\overline{K}$ an einem Körper erhält man die Ausdrücke

$$\delta A_k = \int (X' \delta x + Y' \delta y + Z' \delta z)\, dk, \tag{90}$$

$$\delta A_o = \int (\overline{X} \delta x + \overline{Y} \delta y + \overline{Z} \delta z)\, do, \tag{91}$$

wobei die Integrale respektive über das ganze Volumen und über die ganze Oberfläche des Körpers zu erstrecken sind. Körperliche Kräfte spielen im Folgenden, als in praxi selten von größerer Wirksamkeit, eine geringe Rolle.

Von Drucken werden wir uns weiterhin zunächst nur mit solchen beschäftigen, die allenthalben in gleicher Stärke und normal gegen das Oberflächenelement wirken. Hier ist

$$\overline{X} = p \cos (n_i, x), \quad \overline{Y} = p \cos (n_i, y), \quad \overline{Z} = p \cos (n_i, z), \tag{92}$$

wobei p den speziellen, in diesem Falle konstanten Wert von $\overline{K}$ und n_i die innere Normale auf dem Oberflächenelement do bezeichnet. Setzt man noch die Komponente der Verrückung δs nach der inneren Normalen

$$\delta x \cos(n_i, x) + \delta y \cos(n_i, y) + \delta z \cos(n_i, z) = \delta n_i,$$

so nimmt Gleichung (91) die Form an

$$\delta A_o = p \int \delta n_i \, do. \tag{93}$$

Nun ist aber $\delta n_i do$ das Raumelement, um das bei der Verschiebung von do das Gesamtvolumen des Körpers verkleinert wird, $\int \delta n_i do$ also die ganze bei der Verschiebung entstehende Volumenverminderung $-\delta k$; das erhaltene Resultat läßt sich demgemäß schreiben

$$\delta A_o = -p \delta k, \tag{94}$$

oder wenn es sich nicht um eine bloß gedachte, sondern um eine wirklich stattfindende Veränderung handelt,

$$\bar{d} A_o = -p dk. \tag{95}$$

Diese Arbeit wird jederzeit an dem Körper geleistet, wenn bei der Volumenänderung auf ihn von außen her der Druck p ausgeübt wird, gleichviel ob innerhalb des Körpers eine Spannung wirkt, die jenem Druck das Gleichgewicht zu halten vermag, oder nicht.

Ist die innere Spannung in dem ganzen Körper konstant und dem äußeren Druck gleich, so kann der Körper (etwa einfachst ein Gasquantum, das sich in einem Cylinder befindet und durch einen mit einer Spiralfeder angedrückten Kolben abgeschlossen ist), wie später ausführlicher gezeigt werden wird, unter dieser Einwirkung im Gleichgewicht verharren. Vermindert man den Druck (also die Spannung der Spiralfeder) unendlich langsam, so wird das Gas sich langsam so ausdehnen, daß in jedem Moment die innere Spannung (der Druck des Gases gegen den Kolben) dem äußeren Druck gleich ist. Hier ist δA_o negativ, es wird also Arbeit gewonnen, und diese Arbeit hat den bei der vorgenommenen Dilatation größtmöglichen Wert, denn bei größerem Außendruck würde die Dilatation überhaupt nicht

stattfinden. Besteht dauernd zwischen dem äußeren Druck und der inneren Spannung Gleichgewicht, so sagt man, die Dilatation finde bei vollständiger Arbeitsleistung statt.

Vermindert man dagegen den äußeren Druck plötzlich um einen endlichen Betrag, so wird bei einer bestimmten Dilatation gegen diesen Druck eine kleinere Arbeit gewonnen, als nach der inneren Spannung bei derselben Dilatation geliefert werden könnte; man nennt diese Arbeitsleistung unvollständig. Beseitigt man den äußeren Druck gänzlich, so findet die Dilatation ohne alle Arbeitsleistung statt.

III. Abschnitt.

Die erweiterte Energiegleichung und das mechanische Wärmeäquivalent.

---

§ 38. Die Äquivalenz zwischen Wärme und Arbeit.

Im vorigen Abschnitt ist gezeigt worden, unter welchen Voraussetzungen bei rein mechanischen Vorgängen die Gleichung der Energie Geltung besitzt; es ist auch hervorgehoben worden, wie unter Umständen selbst bei Erfüllung jener Voraussetzungen die (unvollkommene) Beobachtung Abweichungen der wahrnehmbaren Erscheinungen von dem aufgestellten Gesetz liefern kann. Hieraus ergibt sich, daß in den zahlreichen Fällen, z. B. von Widerstandskräften, wo mechanische Umsetzungen der Gleichung der Energie nicht folgen, immer zwei Erklärungen der Abweichungen in Frage kommen können, einmal nämlich der Widerspruch der faktischen Verhältnisse mit den Voraussetzungen, auf denen jene Gleichung beruht, und sodann die Unvollständigkeit der Beobachtung, die möglicherweise wesentliche Umstände außer Acht läßt, wenn sie sich nur auf die unmittelbar augenfälligen mechanischen Vorgänge beschränkt.

So nahe nun auch bei der Engigkeit der gemachten Voraussetzungen die erste Erklärungsweise liegt, so hat doch die zweite sich bisher überall als zulässig erwiesen. In allen Fällen, wo Arbeit ohne ausreichende mechanische Kompensation zu verschwinden schien, haben sich andere Wirkungen nachweisen lassen, für die eine Wertungsskala möglich war, geeignet, in ihnen das Äquivalent für die verschwundene Arbeit zu sehen. Und umgekehrt ließen sich bei anscheinendem Entstehen von Arbeit auf anderem

Gebiete Vorgänge auffinden, die als ein Verlust von entsprechender Größe gedeutet werden konnten.

Hierher gehörige qualitative Beobachtungen aus dem Gebiet der Wärmelehre sind uralt; insbesondere gibt jede mechanische Arbeitsmaschine, sei sie nun mit Naturkraft (Wasser oder Wind) oder von Menschen und Tieren getrieben, dafür ein Beispiel. Mit der Reibung in den Drehungsachsen wächst zugleich der Arbeitsverlust und die Erwärmung; ein Schmiermittel setzt beide gleichzeitig herab. Aber diese bekannten Tatsachen blieben so lange unfruchtbar, als die im 18. Jahrhundert herrschende materielle Theorie der Wärme, welche die anschauliche und durch gewisse Analogien empfohlene Hypothese eines unzerstörbaren Wärmefluidums benutzte, zur Erklärung der im Vordergrund des Interesses stehenden thermischen Erscheinungen notdürftig ausreichte. Auch der Begründer der modernen Thermodynamik S. Carnot*) hat seine bahnbrechenden Resultate zunächst im Anschluß an die Fluidumtheorie abgeleitet und ist erst später zur Erkenntnis von deren Unhaltbarkeit durchgedrungen, ohne mehr im stande zu sein, die notwendigen Folgerungen für seine Theorie daraus zu ziehen.

Was ihm und anderen Forschern in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts ein mehr oder minder klares Ahnen war, ist von dem Arzt J. R. Mayer**) in Heilbronn aus der Gesamtheit der Erfahrung als ein allgemeines Gesetz deduziert, von dem Brauer J. Pr. Joule***) in Manchester durch langjährige sorgsame Beobachtungen in einem begrenzteren Bereiche bestätigt worden, nämlich das Gesetz, daß, sofern die verschwundene Arbeit keine anderen, als thermische Veränderungen hervorruft, und umgekehrt verschwundene Wärme nur von mechanischen Wirkungen begleitet ist, die Arbeit der mit ihr in Umsetzung begriffenen, wie Seite 10 gemessenen Wärme proportional und das Verhältnis beider von der Richtung und den Hilfsmitteln der Umsetzung unabhängig ist.

---

*) Carnot, Reflexions sur la puissance motrice du feu, Paris 1824.

**) Mayer, Liebigs Ann. 1842; Mechanik der Wärme, Stuttgart 1867.

***) Joule, Phil. Mag. v. J. 1842 ab. Scient. Papers, London 1884. Das mechanische Wärmeäquivalent (Übersetzung), Braunschweig 1872.

§ 39. Erweiterung der Energiegleichung.

Aus diesem Satz von der Äquivalenz von Wärme und Arbeit folgt zunächst unmittelbar die Erweiterung der speziellen Gleichung (78), die für solche Zustandsänderungen eines Systems gilt, bei denen der Anfangs- und der Endzustand gleicher Energie entsprechen, etwa identisch sind; bezeichnet man nämlich mit (W) die in kalorischem Maße ausgedrückte Wärmemenge, welche nötig ist, um das betrachtete Massensystem aus einem beliebigen Anfangszustand über einen Kreisprozeß in diesen Zustand zurückzuführen, mit J die Proportionalitätskonstante zwischen Arbeit und kalorisch gemessener Wärme, so muß nunmehr gelten

$$(A) + J(W) = 0, \tag{96}$$

d. h., ein Gewinn von Arbeit muß durch einen Aufwand von Wärme, ein Aufwand von Arbeit durch eine Wärmeproduktion kompensiert sein.

Sodann ergibt sich aber auch die entsprechende Erweiterung der allgemeinen Energiegleichung. Entzieht man dem Körper die an ihm aufgewandte und in der ursprünglichen Form verschwundene Arbeit oder Wärme nicht in Form von Wärme oder Arbeit, so kommt sie eben der Arbeitsfähigkeit, der Energie des Körpers zu gute, und es gilt, indem man in das Symbol E die ganze, sowohl thermisch als mechanisch entziehbare Energie zusammenfaßt, die nur von dem augenblicklichen Zustand des Körpers abhängt,

$$dE = \bar{d}A + J\bar{d}W. \tag{97}$$

Bei Anwendung auf endliche Änderungen folgt hieraus

$$E_2 - E_1 = A_{12} + JW_{12}. \tag{98}$$

Die so verallgemeinerte Energiegleichung kann als die exakte Formulierung des Satzes von der Äquivalenz von Wärme und Arbeit gelten. Ihre erste weitgehende Verwertung durch Anwendung auf die verschiedensten Probleme der Physik ist von Helmholtz*) gegeben worden.

Die vorstehend eingeführte Größe J, das Verhältnis der mechanisch gemessenen Arbeit A zu der ihr äquivalenten

*) Helmholtz, Über die Erhaltung der Kraft, Berlin 1847.

kalorisch gemessenen Wärme W heißt das mechanische Äquivalent der Wärme. Aus der Gleichung (96) folgt für ihre Dimension zunächst $[J] = [A]/[W]$, und hieraus gemäß (47) und (49)

(99) $$[J] = m l^2 t^{-2} w^{-1}, \quad [J_l] = m l w^{-1}.$$

§ 40. Das mechanische Wärmeäquivalent und das Perpetuum mobile.

Nach der eingeführten Hypothese ist J eine universelle Konstante, nämlich von der Art und der Richtung der thermisch-mechanischen Umsetzung unabhängig.

Was ihre Begründung angeht, so kann man sie bis zu einem gewissen Grade auf den durch unzählige vergebliche Projekte als bewiesen anzusehenden Erfahrungssatz von der allgemeinen Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile erster Art, also auch der Unmöglichkeit einer Maschine, die auf Grund thermisch-mechanischer Umsetzungen Arbeit ohne entsprechenden Aufwand produziert, basieren. In der Tat, wenn die Umsetzung nicht nach einem universellen Verhältnis stattfände, z. B. bei einer Umwandlung von Wärme in Arbeit ein anderer Quotient gültig wäre, als bei einer vom umgekehrten Charakter, so würde aus den beiden Umwandlungen eine periodisch wirkende Maschine konstruiert werden können, die ohne Wärmezufuhr Arbeit produzierte, — oder ohne Wärmeproduktion Arbeit verschwinden ließe, was man als Umkehrung des Perpetuum mobile gleichfalls ausschließen darf.

Ein Beispiel hierfür liefert eine Dampfmaschine, welche einen im Dampfkessel angebrachten Reibungsapparat treibt; in dem Arbeitscylinder wird Wärme in Arbeit, in dem Reibungsapparat Arbeit in Wärme umgewandelt. Wäre das Verhältnis der erzeugten Wärme zur geleisteten Arbeit in dem letzteren Teil der Maschine ein größeres, als das der aufgewandten Wärme zur erzeugten Arbeit in dem ersteren, so würde, nachdem einmal durch Anheizen die Maschine in Gang gebracht wäre, die Feuerung beseitigt und doch dauernd Arbeit von der Maschine entnommen werden können. Im umgekehrten Falle müßte, um den bloßen Gang auch bei verschwindenden Widerständen aufrecht zu erhalten, dauernd Arbeit zugeführt werden.

Folgt somit aus der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile erster Art, resp. seiner Umkehrung, die universelle Konstanz des mechanischen Wärmeäquivalentes, so werden umgekehrt Beobachtungen, welche die Proportionalität zwischen Wärme und Arbeit und die Universalität des Proportionalitätsfaktors beweisen, den ohne eigentliche systematische exakte Prüfung allmählich in das Bewußtsein eingewanderten Satz von der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile wissenschaftlich stützen helfen. Die mannigfaltigen zum Zwecke der Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes J zur Anwendung gebrachten Beobachtungsmethoden haben deshalb eine weiterreichende Bedeutung; da sie überdies auch lehrreiche Beispiele für die verschiedenartige Anwendung der erweiterten Energiegleichung (97) darbieten, so sollen die wichtigsten von ihnen nachstehend kurz besprochen werden.

§ 41. Berechnung von J aus den Gaskonstanten.

Die älteste Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes J durch R. Mayer*) basierte auf bereits vorliegenden Beobachtungen über das thermische Verhalten der Gase, insbesondere auf dem Gesetz von Boyle-Gay Lussac

(100) $$pV = MB\vartheta,$$

weiter auf dem S. 11 besprochenen Resultat, daß ein Gas zu derselben Temperaturänderung eine merklich verschiedene Wärmemenge gebraucht, wenn die Erwärmung bei konstantem Druck und wenn sie bei konstantem Volumen geschieht, d. h. auf dem Unterschied der spezifischen Wärmen c_p und c_v, und endlich auf dem aus Beobachtungen von Gay Lussac**) folgenden Satz, daß ein Gas, das sich nach S. 75 ohne Arbeitsleistung ausdehnt, seine Temperatur nicht ändert.

Die Schlußweise von Mayer benutzt eine Reihe von Zustandsänderungen, die genau zum Anfangszustand zurückführt und für die sonach die Formel (96) anwendbar ist. Das Gasquantum wird in einem Cylinder C befindlich und durch einen reibungslos beweglichen und masselosen Stempel S,

*) Mayer, l. c.

**) Gay Lussac, Mém. de la Soc. d'Arcueil, T. I, S. 180, 1807.

der mit einem zur Aufnahme von Gewichten bestimmten Teller T verbunden ist, abgesperrt gedacht. Außer der Belastung wirke kein Druck auf den Kolben.

Zunächst habe der Stempel seine höchste, durch die Widerhalte bestimmte Stellung 1, und seine Belastung sei gleich Null. Von der ursprünglichen Temperatur ϑ_0 werde jetzt das Gas durch Wärmezufuhr auf ϑ_1 erwärmt; hierzu ist nach S. 11 die Aufwendung

$$W_1 = Mc_v(\vartheta_1 - \vartheta_0)$$

erforderlich. Nunmehr werde von der benachbarten gleichhohen Platte P_1 auf den Teller ein so großes Gewicht G geschoben, daß durch dasselbe der Gegendruck des Gases gerade kompensiert wird, der Stempel also jetzt auf dem Gase schwebt. In diesem Zustand werde die Temperatur des Gases allmählich auf ϑ_0 erniedrigt, wozu der Wärmeaufwand

$$W_2 = -Mc_p(\vartheta_1 - \vartheta_0)$$

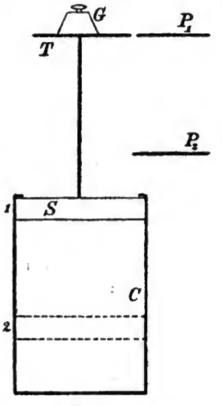


Fig. 6.

erforderlich ist. Bei dieser Abkühlung zieht sich das Gas zusammen, der Stempel sinkt, bei ungeänderter Belastung bis in die Stellung 2, sagen wir um die Höhe h herab, dabei leistet die Schwere nach (44) an dem Gewicht die Arbeit $A = Gh$, oder wenn man den Druck auf die Flächeneinheit $p = G/Q$ einführt und berücksichtigt, daß Qh der Differenz der Volumina V_1 und V_0 vor und nach der Abkühlung gleich ist, gemäß (95) auch

$$A = p(V_1 - V_0).$$

Endlich werde die Belastung G auf die benachbarte Platte P_2 geschoben, was keine Arbeit erfordert, und das Gas sich selbst überlassen; es findet dann Ausdehnung ohne Gegendruck, d. h. ohne Arbeitsleistung statt, welche nach dem oben Gesagten die Temperatur des Gases nicht ändert, also das Gas vollständig in den Anfangszustand zurückführt.

Nach (96) muß demgemäß $A + J(W_1 + W_2)$ verschwinden, also

$$p(V_1 - V_0) + JM(c_v - c_p)(\vartheta_1 - \vartheta_0) = 0,$$

sein, und infolge hiervon gelten

$$J = \frac{p(V_1 - V_0)}{M(c_p - c_v)(\vartheta_1 - \vartheta_0)}.$$

Nun ist nach (100)

$$p V_1 = MB\vartheta_1, \; p V_0 = MB\vartheta_0,$$

also $$p(V_1 - V_0) = MB(\vartheta_1 - \vartheta_0),$$

und für J findet sich der Ausdruck

(101) $$J = \frac{B}{c_p - c_v};$$

hierin ist nach (100) B durch die einem Normaldruck p_0 und einer Normaltemperatur ϑ_0 entsprechende Dichte $\varrho_0 = M/V_0$ ausdrückbar gemäß der Formel

$$B = p_0/\varrho_0\vartheta_0,$$

so daß man schließlich erhält

(102) $$J = \frac{p_0}{\varrho_0\vartheta_0(c_p - c_v)}.$$

Es sei nun p_0 gleich einer Atmosphäre, also gleich $1{,}013.10^6$, ϑ^0 gleich 0^0 Celsius, also gleich 273; dann ist nach der Beobachtung für Luft die Dichte $\varrho_0 = 1{,}293.10^{-3}$, $c_p = 0{,}2375$ nach S. 18 (was voraussetzt, daß die Kalorie für 15^0 Celsius definiert ist) und $c_p/c_v = 1{,}405$. Hieraus folgt

$$J = 4{,}190.10^7,$$

oder bei Einführung technischer Einheiten wegen $g_t = 9{,}806$

$$J_t = 427{,}3 \text{ kg m}.$$

Um zu den Zahlen überzugehen, welche der für 0^0 definierten Kalorie entsprechen, hat man die vorstehend gegebenen mit 1,007 zu multiplizieren.

Mayer fand mit weniger zuverlässigen Zahlwerten $J_t = 365$ kgm.

§ 42. Eine allgemeine Bemerkung zur Theorie der Beobachtung von J.

Bei fast allen zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes angewendeten Beobachtungsmethoden ist die Energie des Systemes am Ende der hervorgerufenen Veränderungsreihe von der am Anfang dadurch verschieden, daß ein Teil des Systemes eine andere Temperatur als zuvor besitzt. Man fügt dann passend zu dem wirklich beobachteten Vorgang noch eine nur gedachte Ergänzung, durch die der Zustand (in der Hauptsache) auf den anfänglichen zurückgeführt und der Kreis geschlossen wird, indem man die betreffenden Körper bei dem herrschenden Druck (= 1 atm) auf die Anfangstemperatur abgekühlt denkt. Ist die betreffende — in der Regel allen Körpern des Systemes gemeinsame — Temperaturdifferenz gegen den Anfangszustand gleich τ, so ist die hierzu erforderliche Wärmemenge

$$(103) \qquad \bar{d} W_0 = -\Sigma m c_p \tau,$$

die Summe über alle in Betracht kommenden Körper erstreckt. Auf diese Weise umgeht man die Benutzung des Gesetzes, welches die Energie eines Körpers mit seiner Temperatur verbindet, ein Gesetz, über das wir erst im Laufe der Entwickelung der Theorie Aufklärung erhalten werden.

§ 43. Bestimmung von J durch Reibungsversuche.

Eine Reihe der ausgezeichnetsten Beobachtungen Joules*) benutzt eine Anordnung, bei der ein Uhrwerk einen Reibungsapparat treibt, der in einem Kalorimeter angebracht ist und mit seiner Wärmeproduktion die Flüssigkeit des Kalorimeters erwärmt. Die Einrichtung des Reibungsapparates wurde mehrfach verändert.

Hier wird die Arbeit durch das herabsinkende Uhrgewicht geleistet; bezeichnet also M dessen Masse, h seine Fallhöhe, so ergibt Formel (96) bei Rücksicht auf (103)

$$(104) \qquad Mgh - J \Sigma m c_p \tau = 0.$$

*) Joule, Phil. Mag. (3) T. 31, S. 173, 1847; Phil. Trans. 1850, S. 61; Rep. Brit. Ass. 46, S. 275, 1876.

Allerdings ist diese Beziehung nicht streng; wenn auch durch die Wärmezufuhr dW_0 die thermische Energie des Kalorimeters auf den Ausgangswert zurückgeführt war, so besaß doch die Energie des Systemes im übrigen nicht genau den Anfangswert. Die Arbeit der Schwere war also nicht vollständig in der Temperaturerhöhung des Kalorimeters enthalten, sondern war zu einem Teil in die lebendige Kraft des fallenden Uhrgewichtes, zum Teil in Reibungswärme in Drehungsachsen, zum Teil auch in die Energie der Schwingungen eines in dem Apparat bei seiner Bewegung erzeugten Tones übergegangen, ganz abgesehen von dem Wärmeverlust, den das Kalorimeter selbst durch Strahlung und Ableitung erlitten hatte. Diese Beträge, welche sich durch spezielle Beobachtungen ermitteln ließen, sind von der in Formel (104) auftretenden Arbeit Mgh in Abzug zu bringen. Die von Joule auf dem beschriebenen Wege ermittelten Werte nach von Rowland*) angebrachten Reduktionen liegen in der Nähe von $J_t = 424$ kg m.

Zu einer hohen Vollkommenheit hat in neuerer Zeit Rowland**) diese Joulesche Beobachtungsmethode ausgearbeitet, einmal durch Anwendung eines sehr großen Maßstabes der Apparate, durch den gewisse Fehlerquellen, insbesondere die äußeren Wärmeverluste des Kalorimeters (als von dem Verhältnis der Oberfläche zum Volumen abhängig) herabgedrückt werden, sodann durch Anwendung eines sinnreichen von Puluj***) angegebenen Kunstgriffes, der die aufgewandte Arbeit frei von den Reibungsfehlern zu bestimmen gestattet. Letzterer beruht darauf, daß man das Kalorimeter um eine mit der Achse des Reibungsapparates zusammenfallende Achse drehbar befestigt und das Drehungsmoment N beobachtet, welches erforderlich ist, um das Kalorimeter während des Rotierens des Reibungsapparates in seiner Position zu halten. Denkt man sich den ganzen Raum in einem entgegengesetzten Sinne derartig gedreht, daß der zuvor bewegte Reibungsapparat nunmehr still steht und das Kalorimeter rotiert, so erkennt man aus der Definition der Arbeit in (23) leicht, daß die hierbei an dem Kalorimeter

*) Rowland, Proc. Am. Soc. (2), T. 7, S. 75, 1879.
**) Rowland, l. c.
***) Puluj, Pogg. Ann. Bd. 153, S. 43, 1876.

bei jeder Umdrehung geleistete Arbeit gleich $2\pi N$ ist; denn N ist gleich dem Produkt aus der ausgeübten Kraft K in den Hebelarm l, und der Angriffspunkt von K legt bei jedem Umlauf den Weg $2\pi l$ zurück.

Bei den Rowlandschen Beobachtungen trat sehr merklich die Unsicherheit in Betreff der spezifischen Wärme des Wassers hervor, das die Kalorimeterflüssigkeit bildete. Je nachdem c_p bei verschiedenen Temperaturen τ nach Celsius gleich Eins genommen und demgemäß die Wärmeeinheit verschieden definiert wurde, ergab sich die folgende Wertreihe für J:

$\tau =$	5^0	10^0	15^0	20^0	25^0	30^0	35^0
$J.10^{-7} =$	4,212	4,200	4,189	4,179	4,173	4,171	4,173.

Hieraus würde für 0^0 etwa der Wert $4{,}224.10^7$ folgen, während sich bezüglich der spezifischen Wärme des Wassers das S. 18 zitierte Resultat ergibt. Wie S. 10 gesagt, neigt man gegenwärtig dazu, die Kalorie durch Wasser von 15^0 zu definieren; man würde demgemäß

$$J = 4{,}189.10^7, \quad J_t = 427{,}2 \text{ kgm}$$

zu setzen haben.

§ 44. Bestimmungen von J durch Kompression und Dilatation der Luft.

Eine zweite Beobachtungsreihe*) Joules knüpft an die Erwärmung resp. Abkühlung an, die Gase bei Kompression resp. Dilatation unter vollständiger Arbeitsleistung erfahren. Der das Gas aufnehmende Rezipient befand sich innerhalb eines Kalorimeters, und es wurde entweder mit einer gleichfalls im Kalorimeter befindlichen Pumpe Luft in ihn hineingepresst oder die in ihm komprimierte Luft durch eine enge Öffnung entlassen.

Um die bei der Kompression aufzuwendende Arbeit zu berechnen, ist die Grundformel (95), in der das Volumen jetzt mit V bezeichnet werden mag, also die Beziehung

$$(105) \qquad \bar{d}A = -p\,dV$$

---

*) Joule, Phil. Mag. (3), T. 26, S. 369, 1845.

heranzuziehen und zu berücksichtigen, daß die Wassermenge des Kalorimeters nur sehr wenig erwärmt wurde, daß also pV als konstant, nämlich gleich dem Anfangswert $p_0 V_0$ (oder dem Endwert $p_1 V_1$) betrachtet werden durfte. Es ergibt sich sonach

$$\int \bar{d} A = -p_0 V_0 \int \frac{dV}{V} = +p_0 V_0 \ln\left(\frac{V_0}{V_1}\right) = p_0 V_0 \ln\left(\frac{p_1}{p_0}\right).$$

Bezeichnet man nun das Volumen des Rezipienten mit U, das des Pumpenstiefels mit U', so gelten für die succesiven Kolbenstöße die Formeln

$$\begin{aligned} A_1 &= p_0 (U + U') \ln\left(\frac{p_1}{p_0}\right), \\ A_2 &= p_1 \left(U + \frac{U' p_0}{p_1}\right) \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) + p_0 U' \ln\left(\frac{p_1}{p_0}\right), \\ A_3 &= p_2 \left(U + \frac{U' p_0}{p_2}\right) \ln\left(\frac{p_3}{p_2}\right) + p_0 U' \ln\left(\frac{p_2}{p_0}\right), \\ &\cdots \end{aligned} \tag{106}$$

denn bei jedem Niederdruck ist zuerst das Gas in der Pumpe bis auf den bereits im Rezipienten herrschenden Druck zu komprimieren, bevor sich das Ventil, öffnet und das Gas im Rezipienten in Mitwirkung tritt. Da aber die Beziehungen gelten

$$p_1 U = p_0 (U + U'),\ p_2 U = p_0 (U + 2U'),\ p_3 U = p_0 (U + 3U'),$$

u. s. f., so nimmt das System (106) die Form an

$$\begin{aligned} A_1 &= p_0 (U + U') \ln (p_1/p_0), \\ A_2 &= p_0 (U + 2U') \ln (p_2/p_1) + p_0 U' \ln (p_1/p_0), \\ A_3 &= p_0 (U + 3U') \ln (p_3/p_2) \\ &\quad + p_0 U' (\ln (p_2/p_1) + \ln (p_1/p_0)), \\ A_4 &= p_0 (U + 4U') \ln (p_4/p_3) \\ &\quad + p_0 U' (\ln (p_3/p_2) + \ln (p_2/p_1) + \ln (p_1/p_0)) \\ &\cdots \end{aligned}$$

woraus dann für n Kolbenstöße ersichtlich folgt

$$\Sigma A_k = p_0 (U + n U') \ln (p_n/p_0), \tag{107}$$

also dasselbe, als wenn die Kompression auf einmal stattgefunden hätte.

Um die Formel (96) anzuwenden, kann man sich dann (außer der Entziehung von Wärme) noch eine Ausdehnung ohne Arbeitsleistung auf das ursprüngliche Volumen angebracht denken, wodurch nach S. 80 die Temperatur nicht geändert, aber der ursprüngliche Zustand vollständig wieder hergestellt wird. Indessen ist zu berücksichtigen, daß die in (107) bestimmte Arbeit auch hier nicht die ganze überhaupt an dem System geleistete darstellt, sondern ein erheblicher Betrag (A_r) zur Überwindung der Reibung in der Pumpe aufzuwenden war. Berücksichtigt man dieselbe, so ergibt sich die Beziehung

$$(108) \qquad A_r + p_0 (U + n U') \ln (p_n/p_0) - J \Sigma m c_p \tau = 0 .$$

Die Arbeit A_r wurde eliminiert, indem dieselbe Anzahl von Kolbenstößen ohne Zuführung von Gas ausgeführt wurde; fand hierbei eine Temperatursteigerung um τ' Grade statt, so galt

$$(109) \qquad A_r - J \Sigma m c_p \tau' = 0 ,$$

woraus als Formel zur Berechnung von J schließlich folgt

$$(110) \qquad p_0 (U + n U') \ln (p_n/p_0) = J (\tau - \tau') \Sigma m c_p . \text{ —}$$

Eine Dilatation des komprimierten Gases, die eine genaue Umkehrung des Vorganges der Kompression darstellte, hätte sich durch eine geeignete Einrichtung der Pumpe erreichen lassen. Joule zog es vor, die langsame Entspannung dadurch zu bewirken, daß er das Gas durch eine sehr kleine Öffnung in ein von der Kalorimeterflüssigkeit umgebenes Schlangenrohr und daraus in die freie Luft austreten ließ. Hier stellt dann die Reibung in der Öffnung die Gegenkraft dar, gegen welche das Gas seine Arbeit leistet, und die Leistung erschöpft um so vollständiger die dem Gase eigene Energie, je kleiner die schließliche Ausflußgeschwindigkeit ist.

Um die Reziprozität zwischen den beiden Vorgängen recht deutlich zu übersehen, kann man sich den Widerstand in der Öffnung dadurch hervorgebracht denken, daß man, wie die Fig. 7 auf S. 88 andeutet, dieselbe durch ein System von Diaphragmen verschlossen denkt, die sich gegen eine äußere Kraft verschieben lassen. Hier erkennt man sogleich die Gültigkeit der früheren Formeln bei angemessener Umkehr des Vorzeichens.

Aus seinen Kompressions- und Dilatationsbeobachtungen erhielt Joule Werte von J_t, die nach Rowlands Reduktion bei 444 und 438 kgm liegen.

§ 45. Bestimmung von J durch galvanische Wärmeerzeugung.

Weitere Beobachtungen*) Joules knüpfen an die Wärmeentwickelung an, die stattfindet, wenn ein elektrischer Strom in einem Leiter fließt. Für ihre Theorie benutzt man am besten die — übrigens neuerdings wieder experimentell gestützte — materielle Hypothese der Elektrizität. Ein elektrisches Teilchen von der Ladung e erfährt in einem elektrischen Felde mit dem Potential φ nach einer beliebigen Richtung s eine Kraft gleich $-e\partial\varphi/\partial s$; wenn es unter der Wirkung dieser Kraft einen Weg (1, 2) zurücklegt, leistet dieselbe an ihm eine Arbeit

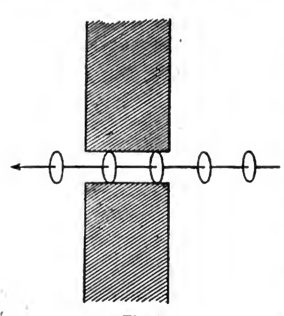


Fig. 7.

$$-e\int_1^2 \frac{\partial\varphi}{\partial s}\,ds = e(\varphi_1 - \varphi_2).$$

Ist dieser Weg ein Stück eines lineären Leiters, und gehen in der Zeiteinheit n Teilchen durch jeden Querschnitt, so ist ne die Stromstärke I, und somit die auf die Zeiteinheit bezogene Arbeit an allen in dem Leiterstück wandernden Teilchen gleich

$$A' = I(\varphi_1 - \varphi_2). \tag{111}$$

Diese Bewegung findet gegen einen Widerstand derart statt, daß mit Aufhören des treibenden Potentialgefälles sogleich

*) Joule, Phil. Mag. (3) T. 23, S. 263, 347, 435, 1843; Athen. (2) 1867, S. 436.

der Strom verschwindet; hieraus folgt gemäß dem Gesetz von Ohm

$$(112) \qquad I = (\varphi_1 - \varphi_2)/R,$$

unter R den Widerstand des Leiterstückes verstanden. Die Kombination von (111) und (112) liefert dann

$$(113) \qquad A' = I^2 R.$$

Diese Arbeit kann direkt mechanisch gemessen werden, wenn man das elektrische Feld durch die Bewegung eines Magneten in der Nähe des geschlossen gedachten Leiterstückes erzeugt. Es wird hierdurch in dem Leiter ein Strom induziert, dessen magnetisches Feld der Bewegung des Magneten einen Widerstand entgegensetzt, und gegen diesen ist die betreffende Arbeit zu leisten. Man kann sie aber auch aus beobachteten I und R berechnen, wenn man diese Größen nur in solchen (absoluten) Einheiten ausdrückt, daß das Produkt jene Arbeit gibt, die zur Induktion des Stromes aufzuwenden sein würde.

Unterbricht man den Strom, nachdem er die Zeit t angedauert hat, so ist hernach das Leiterstück elektrisch in dem ursprünglichen Zustande; es gelangt auch thermisch auf den ursprünglichen Zustand zurück, wenn man ihm die entwickelte Wärme entzieht. Sonach gilt hier die Gleichung

$$(114) \qquad I^2 W t - J \tau \Sigma m c_p = 0,$$

welche wiederum die Bestimmung von J gestattet. Joule fand nahezu $J_t = 430$ kgm. Die Methode ist nach Ausbildung der elektrischen Meßinstrumente zu einer ebenso bequemen als genauen geworden und wiederholt angewandt. In neuer Zeit hat Dieterici*) sie benutzt und dabei die entwickelte Wärme mit dem Bunsenschen Eiskalorimeter gemessen. Benutzt man die Bunsensche Zahl 79,87 für die Schmelzwärme des Eises, setzt die mittlere spezifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 100° Celsius gleich 1,0045, so ergibt sich aus seinen Zahlen unter Definition der Kalorie bei 15°,

$$J = 4{,}195 \cdot 10^7, \quad J_t = 427{,}8 \text{ kgm},$$

eine Zahl, die gut mit der Rowlandschen übereinstimmt.

*) Dieterici, Wied. Ann. Bd. 43, S. 409, 1888.

Obwohl ebenso, wie die ersten Jouleschen, auf rein mechanischen Wirkungen beruhend verdienen noch zwei spätere Beobachtungsmethoden wegen der ganz abweichenden Anordnung eine Erwähnung.

§ 46. Bestimmungen von J durch den Stoß weicher Körper.

Hirn*) benutzte die Vernichtung lebendiger Kraft bei dem Stoß weicher Körper. Sein Apparat (s. Fig. 8) bestand aus einem an Ketten aufgehängten Steinklotz (dem Amboß A),

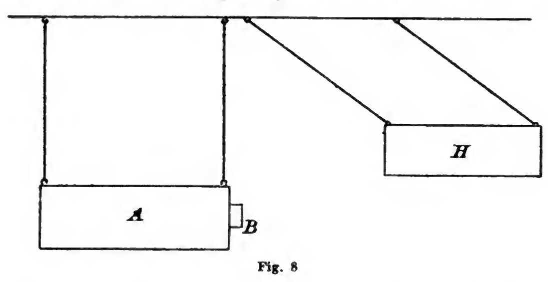


Fig. 8

gegen den ein gleichfalls aufgehängter schwerer Eisencylinder (der Hammer H) einen Stoß ausführte. Der Amboß trug auf der dem Hammer zugewandten Seite einen Bleiklotz B, der den Stoß auffing und bei seiner Deformation den größten Teil der lebendigen Kraft des stoßenden Hammers durch innere Reibung verzehrte, infolge hiervon seine Temperatur ändernd. Da nach dem Stoß das System noch in Bewegung war, so ist zur Berechnung des Vorganges die allgemeine Energiegleichung (98) anzuwenden; denkt man, wie in den früheren Fällen, die entwickelte Wärme wieder entzogen, so ist nur die Differenz der mechanischen Energien des Systems vor und nach dem Stoß in Rechnung zu setzen. Da in diesen beiden Momenten alle Teile merklich dieselbe Lage besaßen, so kommt keine äußere Arbeit A_{12} in Be-

*) Hirn, Exposition analytique et expérimentale de la theorie etc. Kolmar und Paris. 1862.

tracht; die potentielle Energie Φ kann man in beiden Zeitpunkten als gleich ansehen, wenn man berücksichtigt, daß das Blei bei der Deformation seine Konstitution nicht merklich ändert, sich vielmehr ähnlich wie eine zähe Flüssigkeit ohne Volumenänderung deformiert, und daß auch die Schwingungen in Hammer und Amboß, welche der Stoß hervorruft, unbedeutend waren. Infolge hiervon reduziert sich Gleichung (98) auf

(115) $$\Psi_2 - \Psi_1 = - J\tau \Sigma m c_p,$$

wobei Ψ_1 und Ψ_2 die lebendigen Kräfte des ganzen Systems vor und nach dem Stoß bezeichnen.

Da der Amboß vor dem Stoße ruhte, so besteht Ψ_1 ausschließlich aus der lebendigen Kraft des Hammers, die nach (80) wiederum der Arbeit der Schwerkraft beim Herabfallen, also Mgh_1, gleich ist, wenn M die Masse, h_1 die Fallhöhe des Hammers bezeichnet. Die lebendige Kraft Ψ_2 nach dem Stoße wird zu einem Aufsteigen von Hammer und Amboß benutzt, sie ist also nach (80) gleich $+(Mgh_2 + (M'+m)gh'_2)$, wenn M' die Masse des Amboß, m die des Bleiklotzes und h_2, h'_2 die Steighöhen von Hammer und Amboß bezeichnen.

Somit wird schließlich

(116) $$Mg(h_1 - h_2) - (M'+m)gh'_2 = J\tau \Sigma m c_p.$$

Hirn fand $J_t = 425$ kgm.

§ 47. Bestimmung von J durch Dehnung elastischer Drähte.

Edlund*) beobachtete die Temperaturänderungen, welche Metalldrähte durch Dilatation erfahren. Sein Apparat (Fig. 9) bestand aus einem Hebel H, der um eine Achse A drehbar war und mit einer Stelle B am unteren Ende des vertikal herabhängenden Drahtes D befestigt war; ein längs des Hebels verschiebbares Gewicht G gestattete, die Belastung des Drahtes und somit seine Dehnung stetig zu steigern; die

*) Edlund, Pogg. Ann. Bd. 114, S. 1, 1861. Bd. 126, S. 539, 1868.

Temperatur des Drahtes wurde mit einem angelegten Thermoelement bestimmt.

Bezeichnet S die den Draht spannende Kraft, ds die vertikale Verschiebung ihres Angriffspunktes, so ist $S ds$ die Arbeit von S bei der Verschiebung um ds, und

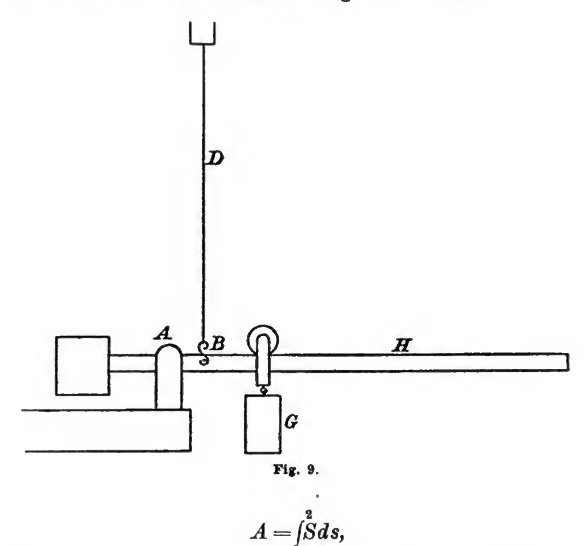


Fig. 9.

$$A = \int_1^2 S ds,$$

das Integral zwischen den entsprechenden Grenzen genommen, die bei einer endlichen Verschiebung geleistete Arbeit. Wie bei der vorigen Methode ist aber auch hier durch Entziehung der entwickelten Wärme der Anfangszustand nicht vollständig hergestellt; es bleibt eine Differenz der mechanischen Energie, und zwar hier, wo es sich um Gleichgewichtszustände handelt, eine solche allein der potentiellen Energie zurück, wodurch die allgemeine Energiegleichung (98) die Form gewinnt

(117) $$\Phi_2 - \Phi_1 = \int_1^2 S ds - J\tau_1 \Sigma m c_p.$$

Hierin ist $\Phi_2 - \Phi_1$, der Unterschied des inneren Potentials des Drahtes im zweiten und im ersten Zustand zunächst unbekannt, also noch zu bestimmen, um eine Berechnung von J zu ermöglichen. Um dies zu erreichen, löste Edlund den Draht, nachdem derselbe die ursprüngliche Temperatur wieder angenommen hatte, plötzlich von dem Hebel H und ließ ihn sich also ohne Arbeitsleistung zusammenziehen. Hierbei wurde eine andere Temperaturänderung τ_2 beobachtet, und die Formel (117) liefert jetzt, da der Zustand 2 nunmehr der Anfangszustand ist,

(118) $$\Phi_1 - \Phi_2 = - J\tau_2 \Sigma m c_p.$$

Somit resultiert schließlich

(119) $$\int_1^2 S ds = J(\tau_1 + \tau_2) \Sigma m c_p.$$

Um das links stehende Integral auszuführen, hat man zu berücksichtigen, daß die gesamte Dehnung s des Drahtes der momentanen Belastung S proportional ist; es gilt nämlich, wenn man unter L die Länge, unter k einen für das elastische Dehnungsvermögen des Drahtes charakteristischen Parameter versteht,

$$s = kLS.$$

Hiernach wird

$$\int_1^2 S ds = \tfrac{1}{2} Lk (S_2^2 - S_1^2),$$

und, wenn S_1 sehr klein oder Null ist, gilt nach (119)

(120) $$\tfrac{1}{2} kLS_2^2 = J(\tau_1 + \tau_2) \Sigma m c_p.$$

Die von Edlund für J_t erhaltenen Resultate sind für verschiedene Metalle etwas verschieden und liegen im Mittel etwas über 430 kgm. —

Die vorstehende Zusammenstellung gibt eine Vorstellung davon, wie sehr nahezu die verschiedensten Beobachtungsmethoden für die Umwandlung von Arbeit in Wärme denselben Koeffizienten J ergeben, in welchem Maße nach dieser Seite also der Äquivalenzsatz resp. die verallgemeinerte Energiegleichung sicher gestellt ist. Für die umgekehrte Umwandlung sind die Beobachtungen wegen der großen Fehlerquellen, welche Arbeitsmaschinen darbieten,

sehr schwierig und demgemäß nur in geringerem Umfange angestellt.

Da wir auf die Theorie der thermisch-mechanischen Arbeitsmaschinen, insbesondere der Dampfmaschinen, weiter unten ausführlicher eingehen müssen, so darf eine ausführlichere Besprechung der an ihnen erhaltenen Bestätigungen der verallgemeinerten Energiegleichung, resp. der Äquivalenz von Wärme und Arbeit gleichfalls auf spätere Gelegenheit verschoben werden. Doch mag hier erwähnt werden, daß die in großem Maßstabe angestellten Versuche Hirns*) nach den Rowlandschen Berechnungen Werte von J_t ergeben haben, die zwischen 420 und 432 kgm liegen. Die Übereinstimmung ist also eine durchaus befriedigende und beweist die Gleichheit des Proportionalitätsfaktors für die Umwandlung von Wärme in Arbeit mit demjenigen für die Umwandlung von Arbeit in Wärme.**)

*) Hirn l. c.

**) Eine erschöpfende Zusammenstellung der erhaltenen Zahlen gab Ames, Rapports Congrès de Physique 1900, T. 1, S. 178.

IV. Abschnitt.

Anwendung der erweiterten Energiegleichung auf kosmische Phänomene.

§ 48. Wärmeentwickelung in auf die Erde fallenden Körpern.

Nachdem das mechanische Wärmeäquivalent J durch die Messungen bestimmt ist, kann man die verallgemeinerte Energiegleichung

(121) $$dE = \bar{d}A + J\bar{d}W$$

zu verschiedenen interessanten Folgerungen verwenden. Auch hierbei ist es unter Umständen, um die Schwierigkeiten zu vermeiden, die das noch nicht bekannte Gesetz für E bringt, vorteilhaft, so, wie schon oben geschehen, in den Fällen, wo Anfangs- und Endzustand thermisch verschieden sind, durch eine nur gedachte Wärmeentziehung die ursprüngliche Temperatur wiederherzustellen, so daß also links nur die etwaige Änderung der mechanischen Energie übrig bleibt.

Handelt es sich z. B. um einen Körper, der unter der Wirkung eines äußeren Potentials Φ' eine Bewegung ausführt, bei der durch irgend welche Widerstände Energie in Wärme umgewandelt wird, so kann man nach (121) schreiben

(122) $$E_2 - E_1 = \Phi_1' - \Phi_2' - JW_0,$$

wobei das letzte Glied jene gedachte Wärmeentziehung darstellt, welche die Temperaturänderung kompensiert und die man auch als die bei dem Vorgang entwickelte Wärmemenge bezeichnet.

Fällt ein Körper unter der Wirkung der Schwere aus der Ruhe und kommt er, etwa durch Auffallen auf eine

Unterlage, abermals zur Ruhe, so ist $\Phi_1' - \Phi_2' = Mgh$, unter M die Masse, unter h die Fallhöhe des Körpers verstanden. Kann die (mechanische) Energie des Körpers am Anfang und am Ende als gleich gelten, so ist hiernach die Größe der gesamten Wärmeentwickelung gegeben durch

$$W_0 = \frac{Mgh}{J}, \tag{123}$$

oder wenn man die auf die Masse Eins bezogene Wärmeentwickelung mit w_0 bezeichnet, durch

$$w_0 = \frac{gh}{J}. \tag{124}$$

Die gemachten Voraussetzungen sind u. a. erfüllt, wenn der fallende Körper weich, die Unterlage hart ist; hier wird sich die Wärmeentwickelung ganz überwiegend in dem Körper abspielen, es wird $W_0 = Mc_p\tau$, $w_0 = c_p\tau$ zu setzen sein, unter c_p die spezifische Wärme des Körpers, unter τ seine Temperaturänderung verstanden, und für diese Temperaturänderung wird folgen

$$\tau = \frac{gh}{Jc_p}.$$

Für eine Bleikugel, die (wie bei Benzenbergs Fallversuch) um 80 m fällt, ergibt dies bei Rücksicht auf $c_p = 0{,}31$, $J = 4{,}19.10^7$

$$\tau = 6{,}0^0.$$

Gelangt der fallende Körper aus dem Weltenraum nach der Erdoberfläche, so nimmt die mit der Zerstörung seiner Geschwindigkeit verbundene Wärmeentwickelung sehr bedeutende Werte an. Hier ist für Φ' das Potential der Gravitation einzusetzen, d. h. wenn k die Gravitationskonstante, M_e die Erdmasse, r den Abstand des fallenden Körpers M vom Erdzentrum bezeichnet,

$$\Phi' = -\frac{kMM_e}{r}. \tag{125}$$

k bestimmt sich daraus, daß die Beschleunigung an der Erdoberfläche, d. h. für $r = R_e$, mit g übereinstimmt; deshalb ist

(126) $$g = \frac{kM_e}{R_e^2};$$

es wird demgemäß

(127) $$\Phi' = -\frac{MR_e^2 g}{r},$$

und für einen aus unendlicher Entfernung kommenden, mit verschwindender Geschwindigkeit beginnenden und (infolge ausgeübter Widerstände) mit eben solcher endenden Körper liefert die Formel (122)

(128) $$w_0 = \frac{R_e g}{J}.$$

Die Vergleichung mit (124) zeigt, daß der aus Unendlich kommende Körper sich ebenso verhält, als hätte er unter der konstanten Beschleunigung g die Höhe des Erdradius durchfallen. Bei Benutzung von $R_e = 6{,}4 \cdot 10^8$ cm folgt hieraus rund

$$w_0 = 15000,$$

d. h., die Wärmeentwickelung pro Gramm fallender Masse beträgt 15000 Kalorien. Es ist klar, daß, selbst wenn ein großer Teil hiervon an die widerstehenden Mittel, also die Atmosphäre oder den Erdboden abgegeben wird, der Rest unter Umständen ausreichen wird, den Körper bis zur Verbrennungs- oder Verdampfungstemperatur zu erhitzen. Das Aufleuchten der auf die Erde fallenden Sternschnuppen findet hierdurch seine Erklärung.

§ 49. Theorie der Sonnenwärme von R. Mayer.

Noch erheblich höher steigen die Wärmeentwickelungen, wenn ein Körper in die Sonne fällt. Hier ist

(129) $$\Phi' = -\frac{kMM_s}{r},$$

unter M_s die Masse der Sonne, unter r der Abstand vom Sonnenzentrum verstanden, oder bei Benutzung des Wertes von k aus (126)

(130) $$\Phi' = -\frac{MM_s R_e^2 g}{M_e r}.$$

Für einen aus unendlicher Entfernung kommenden, mit Ruhe beginnenden und endenden Körper wird sonach

$$w_0 = \frac{M_s R_e^2 g}{M_e R_s J}, \tag{131}$$

also wegen $M_s/M_e = 360000$, $R_s/R_e = 112$ rund

$$w_0 = 48 \cdot 10^6.$$

Dieser Wert von w_0 darf als eine obere Grenze betrachtet werden, insofern eine Steigerung nur noch durch eine auf die Sonne hin gerichtete Anfangsgeschwindigkeit bewirkt werden könnte und daher in merklicher Größe nicht eben wahrscheinlich ist. Man kann ihm eine Art von unterer Grenze gegenüberstellen, insofern eine kleinere Einfallgeschwindigkeit nicht wohl denkbar ist, als die, welche ein in engster Kreisbahn die Sonne umlaufender Körper besitzt. Hier ist in Formel (122) $\Phi_2' = \Phi_1'$, $E = \Phi + \Psi$, $\Phi_2 = \Phi_1$, $\Psi_2 = 0$ zu setzen und für Ψ der Wert zu nehmen, bei dem die Zentrifugalkraft der Gravitation der Sonne eben das Gleichgewicht hält, d. h., wo V^2/R_s (unter V die Geschwindigkeit verstanden) gleich kM_s/R_s^2 oder

$$\Psi_1 = \frac{kMM_s}{2R_s}$$

ist. Hieraus folgt

$$w_0' = \frac{M_s R_e^2 g}{2 M_e R_s J}, \tag{132}$$

also gerade die Hälfte des in (131) gegebenen Wertes.

Ein in die Sonne stürzender Körper entwickelt also bei Zerstörung seiner lebendigen Kraft eine Wärmemenge, die pro Masseneinheit zwischen 24 und $48 \cdot 10^6$ Kalorien liegt.

Die Überlegung dieser ungeheueren Wärmeproduktion, die um das Vieltausendfache diejenige der bekannten chemischen Reaktionen übertrifft, (1 g Knallgas entwickelt z. B. bei seiner Vereinigung nur etwa 4000 Kalorien) hat R. Mayer*) zu der kühnen Hypothese geführt, daß das Fortbestehen der Sonnenwärme trotz der großen Verluste durch Strahlung

*) Mayer, Beiträge zur Dynamik des Himmels, Heilbronn 1848.

durch fortgesetztes Hineinstürzen kosmischer Massen in die Sonne bewirkt würde.

Nach den (nicht eben gut übereinstimmenden) Resultaten verschiedener Beobachter*) würde nach Beseitigung der absorbierenden Erdatmosphäre an der Erdoberfläche ein Quadratcentimeter in normaler Richtung pro Minute etwa 2,5 Gramm-Kalorien durch Sonnenstrahlung aufnehmen. Die gesamte Ausstrahlung der Sonne berechnet sich hieraus pro Jahr zu etwa $3{,}6 \cdot 10^{33}$ Kalorien, der Wärmeverlust pro Gramm Sonnenmasse zu etwa 1,8 Kalorien.

Hieraus folgt, daß eine chemische Reaktion der gesamten Sonnenmasse von der Wärmewirkung der Knallgasverbrennung die Ausgabe nur auf ca. 2000 Jahre, also noch nicht einmal für die historischen Zeiten decken würde.

Andererseits ist die Menge kosmischer Massen, die als Meteore beobachtet werden, bereits auf der Erde eine sehr bedeutende, darf also für die so viel mächtiger gravitierende Sonne als noch viel größer geschätzt werden; auch ist die zur Deckung der jährlichen Wärmeausgabe erforderliche Masse, nämlich $1{,}8\ M_s$ dividiert durch 24 bis $48 \cdot 10^6$, d. h. also der 13 bis $26 \cdot 10^6$te Teil der Sonnenmasse, ein viel zu kleiner Bruchteil, um sich selbst nach Hunderten von Jahren an den astronomisch wahrnehmbaren Erscheinungen geltend zu machen. Die Mayersche Hypothese erscheint daher als eine höchst beachtenswerte, und man darf wohl sagen, daß, wenn auch vielleicht die Meteormassen nicht für sich allein die Sonnenwärme erhalten, sie doch eine sehr bedeutende Wärmequelle darstellen.

§ 50. Theorie der Sonnenwärme von Helmholtz.

Eine andere Theorie der Sonnenwärme rührt von Helmholtz**) her. Nach der Kant-Laplaceschen Hypothese hat sich die Sonne aus einer vor Jahrmillionen durch weite Räume ausgebreiteten Gasmasse durch die innere Gravitation allmählich bis zu dem jetzigen Zustand verdichtet. Dabei hat das innere Potential eine bedeutende Veränderung erfahren, und diese Veränderung gibt nach Formel (122), in

*) S. z. B. Violle, Compt. Rend. T. 82, S. 729, 1876.
**) Helmholtz, Pop. wiss. Vorträge, Braunschweig 1865, S. 134.

der wir jetzt die lebendigen Kräfte Ψ_1 und Ψ_2 vernachlässigen, also $E = \Phi$ setzen können, zu einer Wärmeentwicklung Veranlassung. Wir wollen diese Wärmeentwicklung berechnen.

Das innere Potential Φ ist nach (63) die Summe aller Wechselwirkungspotentiale Φ_{hk} innerhalb des Massensystems. Zwischen zwei Massenelementen dm und dm' in der gegenseitigen Entfernung e findet das Gravitationspotential $-k\,dm\,dm'/e$ statt; sonach ist das innere Potential

$$\Phi = -\frac{k}{2}\iint\frac{dm\,dm'}{e}, \tag{133}$$

beide Integrale über die gesamte Masse erstreckt, wobei der Faktor $\frac{1}{2}$ hinzugefügt ist, weil bei der Ausführung der zwei Integrale jede Kombination $dm\,dm'$ zweimal auftritt, das Doppelintegral selbst also das doppelte von $\mathsf{S}\,\Phi_{kh}$ repräsentiert. Man kann das Doppelintegral ohne alle Rechnung in ein einfaches Integral verwandeln, wenn es sich um eine Kugel handelt, die aus konzentrischen Schichten von homogener Substanz besteht, und wenn man direkt an die Definition $\Phi = \mathsf{S}\,\Phi_{hk}$ anknüpft.

Für die Newtonsche Anziehung einer solchen Kugel auf einen äußeren Punkt gilt der Satz, daß sie dieselbe ist, wie die eines im Zentrum befindlichen Massenpunktes, in dem die gesamte Masse der Kugel vereinigt ist.

Nehmen wir also von der betrachteten Kugel ein Element dm_1 einer unendlich dünnen Oberflächenschicht, so erfährt dieses die Wirkung einerseits der übrigen Teile der Schicht, andererseits des Restes der Kugel, deren Masse M_1 sei. Der erste Teil der Wirkung ist unendlich klein zweiter Ordnung, der zweite hat das Potential $kM_1\,dm_1/r_1$, unter r_1 den Abstand vom Zentrum verstanden. Dieser Term läßt sich sofort über die ganze Schicht summieren und liefert, wenn deren Masse gleich m_1 ist, das Resultat $kM_1\,m_1/r_1$.

Nun trennen wir eine zweite Schicht ab. Ein Element dm_2 derselben erfährt eine Wirkung von m_1, die außer Betracht bleibt, weil sie bereits oben in Rechnung gesetzt ist, ferner eine von den übrigen Teilen der Schicht, die wie vorhin zu vernachlässigen ist, endlich vom Rest der Kugel mit der Masse M_2, welche das Potential $kM_2\,dm_2/r_2$ liefert. Die Summe über die zweite Schicht ergibt $kM_2\,m_2/r_2$. So kann man weiter fortfahren und erhält für das ganze Potential

$$\Phi = -k \sum \frac{M_h m_h}{r_h},$$

wobei m_h die Masse der $h$ten Schicht, r_h ihren Abstand vom Zentrum, M_h die von ihr umschlossene Masse bedeutet.

Gehen wir zu unendlich dünnen Schichten über und betrachten demgemäß die Masse M_r einer Kugel vom Radius r als Funktion von r und dM_r als die Masse einer Schicht von der Dicke dr, so wird

(134) $$\Phi = -k \int \frac{M_r \, dM_r}{r}.$$

Diese Formel gilt für jede in konzentrischen Schichten homogene Massenverteilung.

Wir nehmen nun spezieller an, es handele sich um eine durchaus **homogene** Kugel, d. h., es könnte die Sonne in dem gegenwärtigen und in einem äußerst weit zurückliegenden Zeitpunkt als homogen betrachtet werden. Eine Dichte ϱ vorausgesetzt, ist dann

$$M_r = \frac{4\pi}{3} \varrho r^3, \quad dM_r = 4\pi \varrho r^2 dr,$$

also

(135) $$\Phi = -\tfrac{1}{3}(4\pi\varrho)^2 k \int_0^R r^4 dr = -(4\pi\varrho)^2 \frac{kR^5}{15},$$

also bei der Einführung der Gesamtmasse $M_s = 4\pi\varrho R^3/3$ auch

(136) $$\Phi = -\frac{3kM_s^2}{5R}.$$

War anfänglich die Sonnenmasse durch einen, gegen den jetzt eingenommenen, sehr ausgedehnten Raum erstreckt, so war gleichzeitig Φ_1 klein gegen das jetzt stattfindende Φ_2; wir können somit schreiben, indem wir wieder unter R_s den **gegenwärtigen** Sonnenradius verstehen,

$$\Phi_2 = -\frac{3kM_s^2}{5R_s} = -JW_0,$$

also

(137) $$w_0 = \frac{W_0}{M_s} = \frac{3kM_s}{5R_sJ} = \frac{3M_sR_s^2 g}{5R_sM_sJ}.$$

Vergleichen wir dies Resultat mit Formel (131), so erhalten wir den Satz: Die während der gesamten Kontraktion der Sonne auf den jetzigen Zustand in jeder Masseneinheit frei gewordene Wärme ist drei Fünftel von derjenigen, die frei werden würde, wenn die Masse gegenwärtig von Unendlich her in die Sonne fiele, somit also rund 29.10^6 Kalorien.

Freilich ist während der Kontraktion ein großer Betrag durch Strahlung verloren gegangen; immerhin erklärt die vorstehende Überlegung in jedem Falle das Entstehen einer sehr hohen Temperatur in der Sonne, über welches die Mayersche Hypothese direkt keinen Aufschluß gibt.

Dauert die Kontraktion der Sonne noch weiter an, so ist damit eine fortwirkende Wärmequelle gegeben. Für die bei einer Änderung des Radius von R_s auf $R_s' = R_s(1-\delta)$ pro Gramm frei werdende Wärme w_0' ergibt die vorstehende Entwickelung den Wert

$$w_0' = \frac{3\,M_s R_e^2 g\,\delta}{5\,M_e R_s J};$$

es würde also eine Kontraktion um 1/10000 des Radius genügen, um die Ausgabe für ca. 1500 Jahre zu decken.

II. Kapitel.

Thermodynamik für ideale Gase.

I. Abschnitt.

Ableitung der Grundgleichungen.

§ 51. Umkehrbare und nicht umkehrbare Zustandsänderungen.

Die Aufgabe der Thermodynamik, der wir uns jetzt zuwenden, ist die Ableitung der Gesetze für die Wechselbeziehungen zwischen mechanischen und thermischen Vorgängen. Bei ihrer Lösung beschränken wir uns zunächst auf den einfachsten Fall homogener gravitationsfreier Körper, die sich unter allseitig gleichem Druck im Gleichgewicht befinden, und werden sogar unter diesen wegen der Schwierigkeit der Durchführung der Theorie vorerst noch eine bestimmte Auswahl treffen müssen. Doch können wir einige Schritte auf dem Wege zum Ziele in größerer Allgemeinheit tun.

Homogene Körper, die unter allseitig gleichem Drucke im Gleichgewicht stehen und, wie in diesem Teil ein für allemal vorausgesetzt ist, bei den betrachteten verschiedenen Zuständen keine inneren (chemischen) Verschiedenheiten darbieten, sind in ihrem Zustand durch zwei unabhängige Variable bestimmt. Von diesen bevorzugen wir aus theoretischen Gründen weiterhin zunächst Druck p und Gesamt-Volumen V, statt des letzteren auch wohl das auf die Masseneinheit bezogene oder spezifische Volumen v, obgleich

für gewisse Anwendungen sich andere Kombinationen mehr empfehlen. Andere Eigenschaften, wie insbesondere die (absolute) Temperatur ϑ haben wir demgemäß als Funktionen von p und V resp. v zu betrachten. Eine Beziehung, welche den Zusammenhang zwischen p, V und ϑ für eine bestimmte Substanz ausdrückt, etwa in der Form

$$(1) \qquad F(V,p) = \vartheta$$

geschrieben, nennt man deren Zustandsgleichung.

Wenn wir weiterhin Zustandsänderungen in Betracht ziehen, so hört im Grunde damit die Abhängigkeit des Zustandes des Körpers von nur zwei Variabeln auf; es kommen zu letzteren noch diejenigen, welche die Richtung und Geschwindigkeit der Zustandsänderung definieren. Denken wir uns aber die Veränderungen äußerst langsam vor sich gehend, so daß, wenn in einem beliebigen Moment die Veränderung unterbrochen wird, der gerade vorhandene Zustand nahezu ungeändert andauert, so können jene weiteren Variabeln außer Betracht bleiben.

Ein Beispiel liefert ein mit Gas gefüllter Cylinder, wenn der ihn abschließende Kolben sehr langsam niedergedrückt wird. Streng genommen findet während der Bewegung des Kolbens auch in dem Gase eine Bewegung und infolgedessen ein Gasdruck statt, der nicht einfach dem Boyle-Gay Lussacschen Gesetze folgt, ja in verschiedenen Schichten des Gases verschieden ist; aber bei hinreichend langsamer Bewegung sind diese Abweichungen zu vernachlässigen, und der innere Druck ist als räumlich konstant und dem Boyle-Gay Lussacschen Gesetz folgend, überdies auch gleich dem äußeren Druck zu betrachten.

Ein zweites Beispiel bietet ein beliebiger homogener, ursprünglich gleich temperierter Körper, der von außen Wärme zugeführt erhält, indem man ihn in ein Bad von anderer Temperatur eintaucht. Da die Ausbreitung der Wärme sehr langsam geschieht, so wird in diesem Falle meist noch auffallender, als im vorigen, der Zustand des Körpers davon entfernt sein, eine Darstellung durch zwei Unabhängige zu gestatten. Die Temperatur wird von Ort zu Ort variieren, und die von ihr bewirkte thermische Dilatation wird zu inneren Spannungen Veranlassung geben. Aber auch diese Differenzen nehmen mit wachsender Lang-

samkeit der Wärmezufuhr ab, und man kann, indem man die Temperatur des äußeren Bades nur stets beliebig nahe gleich derjenigen des Körpers wählt, jene lokalen Verschiedenheiten bis auf eine beliebige Kleinheit herabdrücken, eine in jedem Moment konstante Temperatur des Körpers mit beliebiger Annäherung erzielen.

Jene unendlich langsamen Zustandsänderungen, mit denen wir uns zunächst ausschließlich beschäftigen, haben nun eine weitere wichtige Eigenschaft, auf die schon hier hingewiesen werden muß. Ist der innere Druck des Körpers dem äußeren gleich, wird z. B. in dem obigen ersten Beispiel der belastete Kolben gerade von dem Gase getragen, so genügt eine unendlich kleine Vermehrung des äußeren Druckes, um das Volumen zu verkleinern, eine unendlich kleine Verminderung, um dasselbe zu vergrößern.

Analoges gilt für die thermischen Einwirkungen. Ist in dem zweiten Beispiele das äußere Bad dem Körper gleich temperiert, so findet thermisches Gleichgewicht statt, und eine unendlich kleine Änderung der äußeren Temperatur im einen oder anderen Sinne bewirkt eine Zustandsänderung des Körpers in der einen oder der anderen Richtung.

Die unendlich langsamen Zustandsänderungen, (die nur Gleichgewichtszustände passieren), können also ebenso wohl in einem, wie in dem anderen Sinne durchlaufen werden, sie sind in diesem Sinne umkehrbar. Von den mit endlicher Geschwindigkeit verlaufenden gilt dies nicht. Wird ein Körper mit endlichem Überdruck komprimiert oder mit endlichem Unterdruck dilatiert, wird er in Bädern, die endliche Temperaturunterschiede gegen ihn besitzen, erwärmt oder abgekühlt, so werden dabei andere Zwischenzustände durchlaufen; diese Vorgänge sind nicht umkehrbar. —

Wir bemerken schließlich noch, daß, weil wir nach dem Vorstehenden merkliche Geschwindigkeiten ausschließen, die Energie E bei den folgenden Entwickelungen keine lebendige Kraft enthält, also gewissermaßen einen speziellen Wert des früher benutzten allgemeinen Begriffes darstellt. Da im Folgenden der Fall verschwindender Geschwindigkeiten so gut wie ausschließlich behandelt werden wird, so erscheint es nicht nötig, ein besonderes Symbol für diese speziellere (innere) Energie einzuführen. Wo einmal auf den allgemeinen Fall

hinzuweisen Veranlassung ist, werden wir die Gesamtenergie des bewegten Körpers, d. h. also $E + \Psi$, unter Ψ die lebendige Kraft verstanden, mit (E) bezeichnen.

§ 52. Graphische Darstellung. Spezielle Kurvensysteme.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß man unendlich langsame Zustandsänderungen eines unter allseitig gleichem Druck stehenden Körpers ebenso in einem Vp-Koordinatensystem darstellen kann, wie seine Gleichgewichtszustände. Eine Zustandsänderung der festgesetzten Art wird durch eine Kurve wiedergegeben, deren Bedeutung wir kurz dadurch ausdrücken werden, daß wir sagen, die Zustandsänderung verliefe oder der Zustand des Körpers bewege sich längs derselben.

Übergänge zwischen zwei (in der Vp-Ebene darstellbaren) Gleichgewichtszuständen, die mit merklichen Geschwindigkeiten stattfinden, also andere, als Gleichgewichtszustände passieren, sind in der Vp-Ebene nicht darstellbar; man stellt sich passend vor, daß die sie repräsentierenden Kurven aus der Vp-Ebene heraustreten und im Raume verlaufen. Sollte es gelegentlich nützlich sein, auch solche Zustandsänderungen zu veranschaulichen, so werden wir sie durch punktierte Kurven darstellen, die sich von den in der Vp-Ebene verlaufenden, ausgezogenen deutlich unterscheiden.

Unter den verschiedenen, in der Vp-Ebene darstellbaren Zustandsänderungen sei eine Anzahl spezieller von großer Anwendung hervorgehoben.

Die Zustände, die ein Körper, in einer absolut starren Hülle eingeschlossen, infolge von Wärmeaufnahme oder -abgabe durchläuft, werden durch die Punkte einer zur p-Achse, diejenigen, die er, bei Wärmezufuhr unter konstantem Außendruck sich frei dilatierend, durchläuft, durch die Punkte einer zur V-Achse parallelen Geraden dargestellt; die ersteren Kurven nennt man Isopyknen, die letzteren Isobaren. Die durch die Zustandsgleichung $F(V,p) = \vartheta$ gegebenen Kurven $\vartheta =$ Konst. repräsentieren die Veränderungen, die der Körper unter konstant erhaltener Temperatur bei willkürlich geändertem

Druck oder Volumen erfährt. Nach der Erfahrung entspricht im allgemeinen jedem Wertpaar p, V nur ein Wert von ϑ; die Isothermen schneiden sich nirgends. In dem (seltenen) Falle des Gegenteiles verlangt die eindeutige Darstellung aller Zustandsänderungen eine mehrblättrige Vp-Ebene.

Neben diesen drei Kurvensystemen ist noch ein viertes von hervorragendem Interesse, nämlich dasjenige, welches die Veränderungen repräsentiert, die der Körper, von einem beliebigen Anfangszustand ausgehend, dann erleidet, wenn man ausschließlich mechanisch auf ihn einwirkt, etwa jede thermische Einwirkung durch eine undurchlässige Hülle ausschließt. Daß durch diese Festsetzung in unserem Falle ein Kurvensystem definiert ist, ergibt sich leicht auf folgende Weise.

Wir wollen weiterhin jederzeit die einem Körper zugeführten Wärmemengen in mechanischem Maße ausdrücken, d. h. mit dem Produkt aus dem mechanischen Wärmeäquivalent J in die kalorisch gemessene Wärmemenge $\bar{d} W$ rechnen, wobei wir setzen:

$$J \bar{d} W = \bar{d} \Omega. \tag{2}$$

$\bar{d} W$ resp. $\bar{d} \Omega$ bestimmt sich durch die zu bewirkende Zustandsänderung, ist also in dem betrachteten Falle eine Funktion von V, p und dV, dp, die sich wegen der unendlichen Kleinheit von dV und dp, und weil $\bar{d}\Omega$ zugleich mit diesen Größen verschwinden muß, schreiben läßt

$$\bar{d} \Omega = \Omega_1 dV + \Omega_2 dp.$$

Hierin bezeichnen Ω_1 und Ω_2 zunächst unbestimmte Funktionen von V und p.

Zustandsänderungen, die ohne Wärmezufuhr vor sich gehen, werden durch die Differentialgleichung $\bar{d}\Omega = 0$, d. h.

$$0 = \Omega_1 dV + \Omega_2 dp$$

definiert; diese Formel ist stets integrabel und führt auf eine endliche Beziehung, die wir schreiben wollen

$$f(V, p) = H, \tag{3}$$

unter H die Integrationskonstante verstanden. Eine solche Gleichung bestimmt aber in der Tat eine Schar von Kurven in der Vp-Ebene.

Man nennt die so definierten Kurven Adiabaten (von *διαβαίνειν*, hindurchgehen), H den eine einzelne Adiabate definierenden Parameter.

Für die Anwendung dieses neuen Kurvensystemes sind einige Eigenschaften desselben wesentlich, die wir vorläufig als Erfahrungstatsachen oder als von vornherein plausibel hinnehmen wollen, die sich aber, wie später zu zeigen, in manchen Fällen aus allgemeinen Prinzipien deduzieren lassen.

Wie die Isothermen, so schneiden sich im allgemeinen auch die Adiabaten gegenseitig nicht, und jede Adiabate schneidet jede Isotherme nur in einem Punkt. Das Gegenteil erscheint, wenigstens bei einer einblättrigen Vp-Ebene, unwahrscheinlich. Ein Schnittpunkt zweier Adiabaten würde durch rein mechanische Einwirkung zwei verschiedene Zustandsänderungen (nämlich vom Schnittpunkt aus sowohl längs der einen als längs der anderen Adiabate) zulassen und somit eine Unbestimmtheit der Fortschreitungsrichtung involvieren. Zwei Schnittpunkte zwischen einer Isotherme und einer Adiabate würden aussagen, daß man von einem Anfangszustand ausgehend, durch rein mechanische Einwirkung die Temperatur des betrachteten Körpers verändern und bei weiterem Wirken in demselben Sinne auf den ursprünglichen Wert zurückführen könnte.

Aus den eingeführten Annahmen folgt dann, daß im allgemeinen jeder Punkt der Vp-Ebene statt durch ein Wertpaar V und p auch durch ein Wertpaar H und ϑ eindeutig bestimmt werden kann.

Endlich wollen wir bemerken, daß, weil bei den zunächst betrachteten Körpern die Energie E (die nach Voraussetzung jetzt keine lebendige Kraft Ψ mehr enthält) eine Funktion von V und p oder v und p allein ist, die Gleichung $E =$ Konst. gleichfalls ein Kurvensystem, dasjenige der Isenergeten darstellt.

§ 53. Allgemeine Bemerkungen für den Fall anderer Variablen.

Im vorstehenden haben wir der Anschaulichkeit halber dasjenige spezielle Paar von Unabhängigen (nämlich V und p) bevorzugt, das wir weiterhin bei der Entwickelung der Theorie zunächst wirklich benutzen werden. Indessen ist

es klar, daß jedes andere Paar von Variabeln, das den Zustand des unter allseitig gleichem Druck stehenden Körpers bestimmt, und ebenso ein Paar, das irgend einen anderen Zustand charakterisiert, ähnliche Betrachtungen gestattet. Ein Beispiel eines Problemes, das auf andere Variabeln führt, liefert ein gespannter Draht, der einer veränderlichen Temperatur ausgesetzt ist. Hier würde die Länge L des Drahtes und die auf ihn wirkende Spannung S dem oben benutzten Paar V und p entsprechen.

Gehen wir zu Zuständen über, die mehr als zwei Variable zur Charakterisierung verlangen, so ändert sich das Verhältnis. Beschränken wir uns der Einfachheit halber auf die nächste höhere Zahl von nur drei Unabhängigen, die α, β, γ heißen mögen, so bestimmt jede Eigenschaft, die durch eine endliche Funktion der Unabhängigen definiert ist, eine Schar von Oberflächen in dem Koordinatensystem α, β, γ; von Eigenschaften, die sich nur durch eine Differentialgleichung ausdrücken, gilt dergleichen aber nicht notwendig, da eine solche Gleichung nicht stets integrabel ist. Demgemäß kann man z. B. von vornherein zwar von Energieflächen und Temperaturflächen in dem System $\alpha \beta \gamma$ sprechen, nicht aber von Adiabatenflächen, als den geometrischen Orten der von einem Punkt aus adiabatisch erreichbaren Zustände.

Dasselbe gilt bei Zuständen, die zur Bestimmung noch mehr Variable erfordern. Wir kommen auf diesen Punkt weiter unten zurück, haben hier aber bereits auf den vorliegenden wichtigen Unterschied aufmerksam gemacht, um jedem Mißverständnis im voraus zu begegnen.

§ 54. Die bei einer Zustandsänderung aufzuwendende Arbeit $\bar{d}A$.

Gehen wir nun zur Beantwortung der Frage über, welche Quantitäten von Arbeit und Wärme erfordert werden, um eine gegebene unendlich kleine oder endliche Zustandsänderung des betrachteten Körpers hervorzubringen, so ist S. 74 ohne andere Beschränkung, als die auf allseitig gleichen Druck, nachgewiesen, daß für die Arbeit des Druckes p bei einer Volumenänderung dV (statt dk) die Formel gilt

(4) $$\bar{d}A = -p\,dV,$$

woraus also für eine beliebige Änderung von einem Volumen V_a in ein Volumen V_b folgt

$$A_{ab} = -\int_{V_a}^{V_b} p\,dV. \tag{5}$$

Hierbei ist für jedes passierte Volumen V ein zugehöriger Druck, also in der Vp-Ebene konstruiert, der Weg der Zustandsänderung vorgeschrieben zu denken.

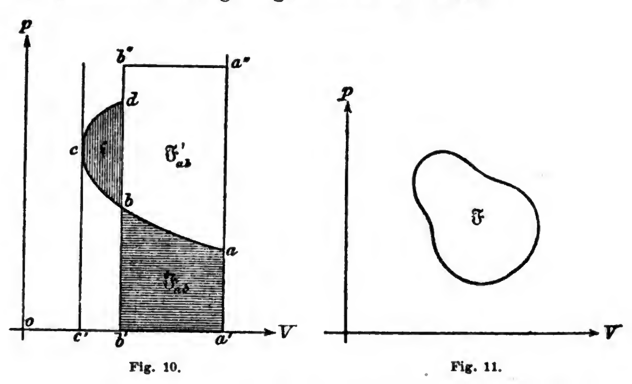


Fig. 10. Fig. 11.

Die Formeln zeigen, daß bei entgegengesetzten Zustandsänderungen auf demselben Wege entgegengesetzte Aufwendungen von Arbeit erfordert werden; die in der Vp-Ebene darstellbaren Änderungen sind also noch in einem anderen, als dem S. 105 erörterten Sinne umkehrbare.

Stellt die in der Figur 10 von a nach b verlaufende Kurve diesen Weg dar, so ist der absolute Wert von A_{ab} nach (5) durch die unterhalb der Kurve liegende Fläche $a\,b\,b'a'a$ gegeben, welche durch die Geraden $V = V_a$, $V = V_b$ und $p = 0$ begrenzt wird und $\mathfrak{F}_{ab}$ heißen möge; und zwar ist $A_{ab} = +\mathfrak{F}_{ba}$, wenn, wie in der Figur, $V_b < V_a$, $A_{ab} = -\mathfrak{F}_{ab}$, wenn $V_a < V_b$ ist.

Wird der Weg der Zustandsänderung von Parallelen zur p-Achse mehr als einmal geschnitten, wie dies in der Figur bezw. des Kurvenstückes bcd stattfindet, so hat man

die geometrische Betrachtung zu teilen. Für das Stück abc ist die Arbeit durch das Positive der Fläche $abcc'b'a'a$, für das Stück cd durch das Negative der Fläche $cdbb'c'c$ gegeben; die gesamte Arbeit A_{ab} ist sonach dargestellt durch $+\mathfrak{F}_{ab}-\mathfrak{f}$, wobei in der Figur $\mathfrak{F}_{ab}$ horizontal, $\mathfrak{f}$ vertikal schraffiert ist.

Ist endlich der Weg der Zustandsänderung ein geschlossener, wie in Fig. 11 angedeutet, handelt es sich um einen Kreisprozeß, so ist die geleistete Arbeit, die in diesem Falle wieder (A) heißen mag, durch das Positive oder das Negative der umlaufenen Fläche $\mathfrak{F}$ gegeben, je nachdem bei der Zustandsänderung die Umlaufung selbst in positivem oder negativem Sinne stattfindet. Dabei ist eine Umlaufung in der Richtung des Uhrzeigers als negativ bezeichnet.

Die vorstehenden geometrischen Beziehungen sind selbstverständlich an das spezielle, fundamentale System der Unabhängigen V, p geknüpft und gehen verloren, wenn man ein anderes Paar wählt. Wir wollen auch bei anderen Problemen, die durch zwei Unabhängige charakterisiert sind, als Grundvariable a, b immer diejenigen betrachten, für welche die Arbeit die Form besitzt

$$\bar{d}A = \pm b \cdot da;$$

es ist leicht einzusehen, daß es stets ein solches Paar gibt.

§ 55. Allgemeine Resultate über die bei einer Zustandsänderung aufzuwendende Wärme $\bar{d}\Omega$.

Bezüglich der für eine unendlich kleine oder eine endliche Zustandsänderung aufzuwendenden Wärmemenge liefern uns die bisher gefundenen Resultate nur wenig Aufklärung. Jederzeit gilt indessen nach S. 78 die Energiegleichung, gilt also, wenn wir wieder

$$J\bar{d}W = \bar{d}\Omega$$

setzen, die Formel

$$dE = \bar{d}A + \bar{d}\Omega, \tag{6}$$

in der wir nach S. 105 E als eine Funktion von V und p allein betrachten.

Wendet man diese Gleichung auf den Übergang zwischen beliebig verschiedenen Zuständen (a) und (b) an, so ergibt sie

$$E_b - E_a = A_{ab} + \Omega_{ab}, \tag{7}$$

wobei E_b und E_a von dem die Endzustände verbindenden Wege unabhängig sind. Hieraus folgt, daß wie A_{ab} auch Ω_{ab} von dem Zustandswege abhängig ist, aber in der Weise, daß in der Summe $A_{ab} + \Omega_{ab}$ diese Abhängigkeiten sich gegenseitig kompensieren.

Man kann dies in der Vp-Ebene dadurch anschaulich machen, daß man dem Wege ab ein Rechteck $a'b'b''a''a'$ zwischen den beiden Geraden $V = V_a$ und $V = V_b$ von einer solchen Höhe zuordnet, daß seine Fläche gleich $E_b - E_a$ ist. Dann wird die Fläche $\mathfrak{F}'_{ab}$ zwischen der Kurve ab und der Geraden $a''b''$ das Maß für Ω_{ab} geben, und zwar werden bezüglich der Art, wie ihr Vorzeichen zu bestimmen ist, dieselben Regeln gelten, wie sie oben für A_{ab} auseinandergesetzt sind. Fällt die Gerade $a''b''$ unterhalb ab, so sind die Vorzeichen gegenüber den für A_{ab} geltenden einfach umzukehren.

Da nach S. 109 für entgegengesetzte Zustandsänderungen in der Vp-Ebene entgegengesetzte Arbeiten aufzuwenden sind, so gilt nach (6) und (7) Gleiches auch für die aufzuwendenden Wärmemengen. Die Änderungen, welche nur Gleichgewichtszustände passieren, sind also in dem Sinne umkehrbar, daß sie mit entgegengesetzten Aufwänden an Arbeit und Wärme ausführbar sind. Bei allgemeineren Änderungen findet dies gemäß dem S. 105 Bemerkten nicht statt.

Bei einem Kreisprozeß ist die Energie im Anfangs- und im Endzustande die gleiche; hier liefert also (7) in der früheren Bezeichnung

$$(A) + (\Omega) = 0; \tag{8}$$

die aufzuwendende Arbeit und die aufzuwendende mechanisch gemessene Wärme kompensieren sich gegenseitig. —

So wichtig diese Resultate sind, so bestimmen sie doch nur in dem speziellen Falle eines Kreisprozesses wirklich vollständig die aufzuwendende Wärme; im allgemeinen führen sie zu keiner Bestimmung, weil die Abhängigkeit der Energie von den Grundvariabeln p und V und deshalb die Differenz $E_b - E_a$ unbekannt ist.

Für das allgemeine Problem kann man stets folgendes aussagen.

Wegen der nach Annahme eindeutigen Beziehungen (1) und (3) entspricht einem jeden Anfangszustand V, p ein Wert-

paar H, ϑ, entspricht auch den eine unendlich kleine Zustandsänderung bestimmenden Inkrementen dV, dp ein Inkrementenpaar dH, $d\vartheta$. Die bei der Zustandsänderung aufzuwendende Wärme $\bar{d}\Omega$ wird eine Funktion von p, V, dp, dV und somit eine solche von ϑ, H, $d\vartheta$, dH sein, die, wie mit dp und dV, so auch mit $d\vartheta$ und dH verschwindet. Denn auch verschwindende Inkremente $d\vartheta$ und dH entsprechen einem ungeänderten Zustand, und dessen Erhaltung erfordert keinen Aufwand.

Hiernach können wir für $\bar{d}\Omega$ den Ansatz machen

$$\bar{d}\Omega = \varphi(H,\vartheta)\,dH + \varphi'(H,\vartheta)\,d\vartheta,$$

in dem φ und φ' zwei unbekannte Funktionen von H und ϑ bezeichnen. Von ihnen läßt sich φ' einfachst bestimmen, denn wenn dH verschwindet, verläuft die Zustandsänderung nach der Definition auf der durch den Punkt V, p gehenden Adiabate, erfordert also keine Wärmezufuhr; für $dH = 0$ muß somit $\bar{d}\Omega$ verschwinden, und hieraus folgt

$$\bar{d}\Omega = \varphi(H,\vartheta)\,dH. \tag{9}$$

Führt man also als (intermediäre) unabhängige Variable die Parameter H der Adiabaten und die Temperatur ϑ ein, so wird $\bar{d}\Omega$ mit dem die Zustandsänderung definierenden Zuwachs von H proportional, aber von dem korrespondierenden Zuwachs von ϑ unabhängig.

Soweit läßt sich die Frage nach dem Betrag der aufzuwendenden Wärme allgemein für alle Körper beantworten, die unter allseitig gleichem Druck im Gleichgewicht stehen (oder noch allgemeiner, für Körper, deren Zustand durch nur zwei unabhängige Variable bestimmt wird). Ihre vollständige Erledigung erfordert noch die Bestimmung der drei bisher unbekannten Funktionen

$$\varphi(H,\vartheta),\ H(V,p),\ \vartheta(V,p),$$

die ohne empirische Resultate nicht durchführbar zu sein scheint. Diese Resultate sind aber nur für wenige Körper bekannt, und daher wendet sich die Entwickelung der Theorie an dieser Stelle einer ganz speziellen Körperklasse zu, für die man die zur Durchführung der Theorie nötigen empirischen Gesetze als festgestellt betrachtet.

§ 56. Das allgemeine Gesetz der spezifischen Wärme.

Als Vorbereitung für diese Untersuchungen fügen wir hier einige allgemeine Bemerkungen über die spezifische Wärme von Körpern ein, die unter allseitig gleichem Druck im Gleichgewicht sind. Wie die Wärmemengen, so rechnen wir gemäß ihrer auf S. 11 entwickelten Bedeutung der Bequemlichkeit halber auch die spezifischen Wärmen weiterhin in mechanischen Einheiten und bezeichnen sie in diesem Falle mit γ, so daß also nach Formel (14) auf S. 11 gilt

$$\gamma = Jc = \frac{\bar{d}\Omega}{M d\vartheta}. \tag{10}$$

Den Wert $\bar{d}\Omega$ entnehmen wir der Energiegleichung (6) und erhalten sonach unter Rücksicht auf (4) noch allgemein

$$\gamma = \frac{dE + p\,dV}{M d\vartheta}, \tag{11}$$

oder, indem wir dE und $d\vartheta$ in den Inkrementen der fundamentalen Variabeln V und p ausdrücken,

$$\gamma = \frac{\frac{\partial E}{\partial p} dp + \left(\frac{\partial E}{\partial V} + p\right) dV}{M\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p} dp + \frac{\partial \vartheta}{\partial V} dV\right)}. \tag{12}$$

Hieraus ergeben sich die Spezialwerte der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen

$$\gamma_p = \frac{\frac{\partial E}{\partial V} + p}{M\frac{\partial \vartheta}{\partial V}}, \quad \gamma_v = \frac{\frac{\partial E}{\partial p}}{M\frac{\partial \vartheta}{\partial p}}; \tag{13}$$

ihre Einführung liefert für den allgemeinen Wert γ den Ausdruck

$$\gamma = \frac{\gamma_v \frac{\partial \vartheta}{\partial p} dp + \gamma_p \frac{\partial \vartheta}{\partial V} dV}{\frac{\partial \vartheta}{\partial p} dp + \frac{\partial \vartheta}{\partial V} dV}, \tag{14}$$

welcher die Abhängigkeit hervortreten läßt, in welcher die spezifische Wärme von der Richtung der Zustandsänderung, d. h. von dp/dV, von dem Gesetz für ϑ und von den Spezialwerten γ_p und γ_v steht.

γ verschwindet nach (10), wenn $\bar{d}\Omega = 0$ ist; hieraus ergibt sich für die Differentialgleichung der Adiabate die wichtige Form

$$(15) \qquad \gamma_v \frac{\partial \vartheta}{\partial p} dp + \gamma_p \frac{\partial \vartheta}{\partial V} dV = 0.$$

Bildet man die Umgebung der Ausgangsstelle V, p in einer XY-Ebene derartig ab, daß

$$(16) \qquad \frac{\partial \vartheta}{\partial V} dV = \Pi dx, \quad \frac{d\vartheta}{dp} dp = \Pi dy$$

ist, unter Π eine beliebige Funktion von V und p verstanden, so nimmt die Gleichung (14) die Form an

$$(17) \qquad \gamma = \frac{\gamma_v dy + \gamma_p dx}{dy + dx},$$

oder bei Einführung des durch

$$\frac{dy}{dx} = \operatorname{tg} a$$

definierten Winkels des Zustandsweges gegen die X-Achse auch

$$(18) \qquad \gamma = \frac{\gamma_v \sin a + \gamma_p \cos a}{\sin a + \cos a}.$$

Trägt man nun γ von dem betrachteten Ausgangspunkt aus als Strecke auf der zugehörigen Fortschreitungsrichtung auf, so erfüllen die Endpunkte eine Kurve vierten Grades, die durch den Ausgangspunkt geht und dort die Gerade von dem Neigungswinkel

$$\operatorname{tg} \bar{a} = -\frac{\gamma_p}{\gamma_v}$$

tangiert, die Parallelen zu den Koordinatenachsen aber in den Entfernungen γ_p und γ_v schneidet. Für $a = -45^0$ wird der Nenner in der Formel gleich Null, γ also unendlich; dies rührt daher, daß in der benutzten Darstellung die Isothermen, wie leicht ersichtlich, die Y-Achse unter dem

Winkel -45^0 schneiden, und für eine Isotherme nach (10) die spezifische Wärme unendlich wird. Die Differentialgleichung (15) der Adiabaten nimmt die Form an

$$\gamma_v\,dy + \gamma_p\,dx = 0. \tag{19}$$

Von dem Verlaufe von γ in der XY-Ebene gibt der Kurvenzweig in Fig. 12 eine Vorstellung. Er entspricht dem Wertsystem:

$$\begin{array}{llllll} \alpha = -\tfrac{1}{4}\pi, & 0, & +\tfrac{1}{4}\pi, & +\tfrac{1}{2}\pi, & \bar{\alpha}, & \tfrac{3}{4}\pi, \\ \gamma = +\infty, & \gamma_p, & \tfrac{1}{2}(\gamma_p+\gamma_v), & \gamma_v, & 0, & -\infty. \end{array}$$

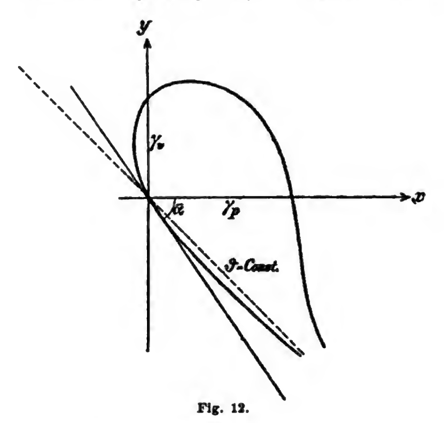


Fig. 12.

Den entgegengesetzten Fortschreitungsrichtungen entsprechen gleiche Werte γ; es ist daher der ihnen entsprechende zweite Kurvenzweig in der Figur fortgelassen.

Diese geometrische Darstellung ist im allgemeinen nur auf je einen Punkt der Vp-Ebene, d. h. auf einen einzigen Anfangszustand beschränkt, insofern die für die Abbildung maßgebenden Formeln (16) im allgemeinen nicht integrabel sind, also keine endliche Beziehung zwischen V, p einer- und x, y andererseits liefern, wie sie erforderlich wären, um die ganze Vp-Ebene auf dieselbe XY-Ebene abzubilden. Zunächst ist also für jeden Ausgangszustand eine andere Abbildung anzuwenden.

Folgt aber aus (16) eine endliche Beziehung, und ist demgemäß auch γ_p und γ_v als Funktion von x und y darstellbar, so ist die ganze Vp-Ebene auf dieselbe XY-Ebene übertragbar, und die Formel (17) gibt die spezifische Wärme für jede Stelle und für jedes Linienelement an. Auch erhält man durch die Gleichung $\gamma =$ Konst. Kurvensysteme bestimmt, längs deren die spezifische Wärme einen vorgeschriebenen Wert besitzt.

§ 57. Die charakteristischen Eigenschaften idealer Gase.

Die uns von der Natur dargebotenen Gase befolgen in hinreichender Entfernung von ihren Kondensationspunkten einige Gesetze in so großer Annäherung, daß es als physikalisch zulässig erscheint, Körper als existierend anzunehmen, welche dieselben in voller Strenge erfüllen. Diese Körper bezeichnet man als ideale Gase. Da die Durchführung unseres Problemes die Bestimmung von drei unbekannten Funktionen erfordert, so werden zu diesem Zwecke für die idealen Gase auch drei Gesetze aufzustellen sein. Diese Gesetze sind

1) die Boyle-Gay Lussacsche Formel

$$Vp = MB\vartheta, \tag{20}$$

2) die Regel, daß die spezifische Wärme bei konstantem Druck, und

3) die weitere, daß die spezifische Wärme bei konstantem Volumen, falls man V und ϑ als unabhängige Variable benutzt, von V unabhängig ist.

Über die Herleitung und die Bedeutung des ersten Gesetzes ist bereits S. 4 gesprochen worden; es möge hier nur noch betont werden, wie in der durch die Formel (20) ausgedrückten Proportionalität zwischen V und M die Berechtigung für die Einführung eines spezifischen Volumen $V/M = v$ liegt. Die Methode der Beobachtung der Größe γ_p ist S. 16 auseinandergesetzt worden, ebenda ist aber auch ausgeführt, daß jene Methode zur Bestimmung von γ_v nicht wohl anwendbar ist; es bleibt also ein Wort darüber zu sagen, durch welche Art von Beobachtungen das dritte Gesetz begründet ist. Hierzu schicken wir die folgende allgemeine theoretische Überlegung voraus.

Wegen des Boyle-Gay Lussacschen Gesetzes ist

(21) $$\frac{\partial \vartheta}{\partial p} = \frac{V}{MB}, \quad \frac{\partial \vartheta}{\partial V} = \frac{p}{MB},$$

und die Formeln (13) und (14) nehmen die Gestalt an

(22) $$\gamma_p = \left(\frac{\partial E}{\partial V} + p\right)\frac{B}{p}, \quad \gamma_v = \frac{\partial E}{\partial p}\frac{B}{V},$$

(23) $$\gamma = \frac{V\gamma_v dp + p\gamma_p dV}{Vdp + pdV}.$$

Zugleich wird die Differentialgleichung (15) der Adiabaten zu*)

$$\gamma_v V dp + \gamma_p p dV = 0,$$

d. h. zu

(24) $$\gamma_v d\ln(p) + \gamma_p d\ln(V) = 0,$$

oder bei Einführung von (20) zu

(25) $$\frac{\gamma_v}{\gamma_p - \gamma_v} d\ln(\vartheta) + d\ln(V) = 0.$$

Hieraus folgt nun für die aufgeworfene Frage, daß, wenn es gelingt, die durch adiabatische Veränderungen des Volumens eines idealen Gases hervorgerufenen Änderungen des Druckes oder der Temperatur zu messen, diese Beobachtungen die Größe $\gamma_p/\gamma_v = \varkappa$, und hieraus wegen des bestimmt zu denkenden γ_p auch γ_v bestimmen.

Bei kleinen, aber endlichen Veränderungen von V, p, ϑ kann man γ_v und γ_p, und somit $\varkappa$, als konstant ansehen, resp. mit Mittelwerten rechnen und dann die Formeln (24) und (25) integrieren, wodurch man bei Einführung zweier Integrationskonstanten f_1 und f_2 erhält

(26) $$pV^{\varkappa} = f_1, \quad \vartheta V^{\varkappa - 1} = f_2.$$

Aus den bei verschiedenen Anfangszuständen durch die Beobachtung gewonnenen Werten von $\varkappa$ kann man auf dessen Abhängigkeit von V und p oder V und ϑ schließen und hieraus die Gesetzmäßigkeit von γ_v ableiten. Wir gehen auf die wichtigen Methoden dieser Beobachtungen weiter unten ein. —

*) Poisson, Ann. de Chimie, T. 23, S. 337, 1823.

Beiläufig sei noch bemerkt, daß nach (21) die Gleichungen (16) die Gestalt annehmen

$$pdV = MB\Pi dx, \quad Vdp = MB\Pi dy;$$

setzt man also $MB\Pi = pV$, d. h. $\Pi = \vartheta$, und verfügt geeignet über die Integrationskonstanten, so ergibt sich

$$x = \ln(V), \quad y = \ln(p). \tag{27}$$

Die oben eingeführte Abbildung ist also hier bei idealen Gasen nicht nur für die ganze Vp-Ebene gleichzeitig vorzunehmen, sie geschieht überdies auch in einer bemerkenswert einfachen Weise, insofern nur die V- und p-Koordinate in dem bestimmten (logarithmischen) Verhältnis reduziert werden.

Die S. 116 besprochene Konstruktion hat somit für ideale Gase eine ganz besondere Bedeutung, und dies um so mehr, als die Änderungen von γ_v und γ_p mit ϑ sehr gering sind und sich in erster Annäherung ignorieren lassen. —

Nachdem hiermit die empirischen Grundlagen der an die Spitze dieses Paragraphen gestellten Gesetze erörtert sind, gehen wir dazu über, mit ihrer Hilfe für ideale Gase, nachdem die eine der drei Funktionen, die in dem Ausdruck für $\bar{d}\Omega$ auftreten, nämlich ϑ, durch (20) direkt bestimmt ist, die beiden anderen, nämlich φ und H abzuleiten. Der bequemste Weg hierzu führt über den Ausdruck für die (innere) Energie E.

§ 58. Die Energie eines idealen Gases.

Aus den Gleichungen (22) ergibt sich unmittelbar

$$\frac{\partial E}{\partial V} = p\left(\frac{\gamma_p}{B} - 1\right), \quad \frac{\partial E}{\partial p} = \frac{V\gamma_v}{B},$$

also auch

$$dE = p\left(\frac{\gamma_p}{B} - 1\right)dV + \frac{V\gamma_v}{B}\,dp,$$

oder wegen $pV = MB\vartheta$ und $Vdp = MBd\vartheta - pdV$

$$dE = M\left[\vartheta(\gamma_p - \gamma_v - B)\frac{dV}{V} + \gamma_v d\vartheta\right]. \tag{28}$$

Hierin wollen wir nunmehr V (oder $\ln(V)$) und ϑ als die Unabhängigen ansehen und berücksichtigen, daß nach § 57

γ_v nur ϑ enthält. Es darf dann, weil in (28) rechts ein vollständiges Differential stehen muß, $\vartheta(\gamma_p - \gamma_v - B)$ nur V enthalten, d. h., es muß

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta}\Big((\vartheta(\gamma_p - \gamma_v - B)\Big) = 0 \quad \text{oder} \quad \vartheta(\gamma_p - \gamma_v - B) = c,$$

sein; da auch γ_p nach § 57 V nicht enthält, so kann c weder von V, noch von ϑ abhängen. Hiernach ergibt Formel (28)

$$dE = M\left[\frac{c\,dV}{V} + \gamma_v d\vartheta\right],$$

also bei Einführung einer Integrationskonstante Ma

$$E = M(a + c\ln(V) + \int \gamma_v d\vartheta).$$

Nun darf es aber als sinnlos bezeichnet werden, daß die Energie, d. h. die Arbeitsfähigkeit, einer endlichen, wie S. 103 angenommen, gravitationsfreien Gasmasse mit unendlich wachsendem Volumen, d. h. durch fortgesetzte Arbeitsentziehung, positiv oder negativ unendlich werden könnte; demgemäß darf man schließen, daß $c = 0$ ist, d. h., daß

(29) $$\gamma_p - \gamma_v = B \text{ und}$$

(30) $$dE = M\gamma_v d\vartheta,$$

(31) $$\text{also } E = M(a + \int \gamma_v d\vartheta).$$

Für ideale Gase ist also die Differenz der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen gleich der Konstanten B des Boyle-Gay Lussacschen Gesetzes und die Energie eine Funktion der Temperatur allein, die der Masse proportional ist.*)

Bezüglich der additiven Konstante Ma gilt das am Ende von § 33 über die Bestimmung der Energie Gesagte. —

Als eine direkte Bestätigung des die Energie betreffenden Resultates kann das schon S. 80 zitierte Experiment von Gay Lussac gelten, nach welchem ein Gas, das sich ohne Arbeitsleistung ausdehnt, seine Temperatur beibehält.

In vollkommenerer Form ist diese Beobachtung von Hirn**) wiederholt worden. Hierbei befand sich das Gas

*) Clausius, Pogg. Ann. Bd. 79, S. 368, 1850.
**) Hirn, l. c.

in einem Metallrohr (Fig. 13), das in der Mitte durch eine Glasscheibe g in zwei luftdicht getrennte Hälften geschieden war, die indessen durch ein seitliches Rohr r (gemäß der Figur) in Kommunikation gesetzt werden konnten. Ein Manometer m gestattete die Ablesung des anfänglichen, einer bestimmten Temperatur entsprechenden Druckes. Nun wurde (nach Abschluß des Manometers) nahezu die gesamte Luft in der linken Abteilung des Rohres vereinigt, die ursprüngliche Temperatur wiederhergestellt, und hierauf die Glasscheibe mit Hilfe einer im Rohr befindlichen Eisenkugel

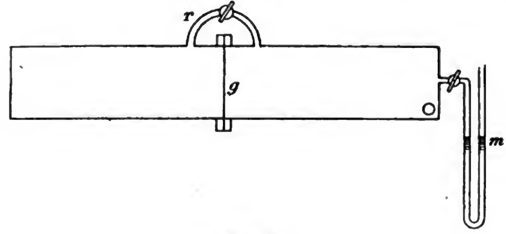


Fig. 13.

zertrümmert. Das wieder geöffnete Manometer zeigte genau den ursprünglichen Druck; die Temperatur der Luft hatte sich also bei der Ausbreitung in den leeren Raum nicht geändert.

Der Vorgang ist keiner der in einer Vp-Ebene darstellbaren, er spielt sich mit sehr großer Geschwindigkeit ab. Aber die ganz allgemein gültige Energiegleichung darf auf ihn angewendet werden. Da bei dem Prozeß weder Arbeit noch Wärme zugeführt wird, so ist die Energie im Endzustand gleich der im Anfangszustand. Diese beiden Zustände sind Gleichgewichtszustände, also durch zwei Wertpaare V und ϑ vollständig definiert. Das Volumen ist in den beiden Zuständen verschieden, die Temperatur gleich; wenn somit die Energie trotzdem denselben Wert haben soll, so kann sie von dem Volumen nicht abhängig sein. In diesem Sinne bestätigt die Beobachtung also in der Tat die Theorie; sie liefert gleichzeitig ein lehrreiches Beispiel für einen nicht durch Gleichgewichtszustände verlaufenden

Vorgang, der ganz anderen Gesetzen folgt, als die sich unendlich langsam abspielenden.

In der Tat, hier ist eine adiabatische Veränderung gleichzeitig eine isothermische, während bei Änderungen, die nur Gleichgewichtszustände passieren, ein solches Zusammenfallen, wie oben erörtert, ausgeschlossen ist.

§ 59. Durchführung der Bestimmung von $\bar{d}\Omega$.

Unter Benutzung von (29) nimmt nun die Differentialgleichung der Adiabate (25) die Gestalt an

$$\gamma_v d\ln(\vartheta) + B d\ln(V) = 0; \tag{32}$$

sie erfordert zur vollständigen Integration somit nur noch die Kenntnis des Gesetzes, welches γ_v mit ϑ verbindet. Aber auch ohne dies Gesetz einzuführen, kann die Formel dazu dienen, die unterbrochene Bestimmung von $\bar{d}\Omega$ zu Ende zu führen. Wir haben nämlich nach der Energiegleichung (6) bei Einführung der Ausdrücke für dE, $\bar{d}A$ und p nach (31), (3) und (20)

$$M\left(\gamma_v d\vartheta + B\vartheta d\ln(V)\right) = \bar{d}\Omega; \tag{33}$$

ferner ist nach (9)

$$\bar{d}\Omega = \varphi(H,\vartheta)dH. \tag{34}$$

Aber $\bar{d}\Omega = 0$ oder $dH = 0$ ist die Differentialgleichung der Adiabate, für die wir in (32) eine andere Form vor uns haben. Es kann somit der in (32) links stehende Ausdruck sich nur durch einen irgendwie von p und V resp. von H und ϑ abhängigen Faktor von $\bar{d}\Omega$ resp. dH unterscheiden. Indem wir diesen Faktor mit $M\psi(H,\vartheta)$ bezeichnen, können wir also auch schreiben

$$M\psi(H,\vartheta)\left(\gamma_v d\ln(\vartheta) + B d\ln(V)\right) = \bar{d}\Omega. \tag{35}$$

Die Vergleichung der in (33) und (35) enthaltenen Ausdrücke für $\bar{d}\Omega$ bestimmt nun sogleich die unbekannte Funktion $\psi(H,\vartheta) = \vartheta$, so daß resultiert

$$\bar{d}\Omega = M\vartheta\left(\gamma_v d\ln(\vartheta) + B d\ln(V)\right). \tag{36}$$

Vergleichen wir diesen Ausdruck für $\bar{d}\Omega$ mit dem in (34) enthaltenen und bemerken, daß in der Klammer in (36), da

γ_v nur von ϑ abhängt, ein vollständiges Differential steht, so können wir weiter setzen

(37) $$dH = M\left(\gamma_v d\ln(\vartheta) + B d\ln(V)\right),$$

(38) $$\varphi(H, \vartheta) = \vartheta.$$

Nach der Natur der Sache ist diese Verfügung bis zu einem gewissen Grade willkürlich; es kann nämlich der Ausdruck (36) mit einer beliebigen Funktion P von $(\int\gamma_v d\ln(\vartheta) + B\ln(V))$ erweitert und eines dieser P in dH, eines in die Funktion φ gezogen werden. Aber diese Willkür entspricht durchaus der Unbestimmtheit der Definition von H, die einzig dahin ging, daß bei fehlender kalorischer Einwirkung $dH = 0$ sein sollte. Die vorstehende Verfügung zeichnet sich indessen derartig durch Einfachheit aus, daß eine andere gar nicht in Frage kommen kann.

Hiermit ist nun die Bestimmung der beiden bisher unbekannten Funktionen H und φ durchgeführt; bezeichnet b_1 eine Integrationskonstante, so können wir das schließliche Resultat für $\bar{d}\Omega$ schreiben*)

(39) $$\bar{d}\Omega = \vartheta dH,$$

40) $$H = M\left(b_1 + B\ln(V) + \int\gamma_v d\ln(\vartheta)\right).$$

In dem speziellen Fall, daß γ_v als von ϑ unabhängig betrachtet werden kann, wird einfacher

(41) $$H = M\left(b_1 + \gamma_v \ln(\vartheta V^{\varkappa - 1})\right).$$

Zu den letzten Formeln ist zu bemerken, daß, wenn, wie früher erörtert, H als zweite Unabhängige neben ϑ geführt werden soll, ϑ in dem Ausdruck für H nach (20) durch p und V zu geben ist. In der Gleichung (40) läßt sich dies nicht allgemein ausführen; aus der angenäherten Formel (41) wird dagegen, wenn b eine andere Konstante bezeichnet

(42) $$H = M\left(b + \gamma_v \ln(p V^{\varkappa})\right).$$

§ 60. Die Entropie eines idealen Gases.

Die erhaltene Formel $\bar{d}\Omega = \vartheta dH$ gibt zu einigen allgemeinen Bemerkungen Veranlassung.

*) Clausius, l. c.

Es ist S. 112 hervorgehoben worden, daß ebenso, wie die zu einer Veränderung aus einem Zustand (a) in einen Zustand (b) erforderliche Arbeit A_{ab}, auch die gleichzeitig erforderliche Wärmezufuhr Ω_{ab} ganz allgemein von dem Wege abhängig ist, auf dem die Überführung stattfindet. Hiermit hängt zusammen, daß die bei einem Kreisprozeß aufzuwendenden Beträge (A) und (Ω) an Arbeit und Wärme im allgemeinen von Null verschieden sind. Die oben speziell für ideale Gase erhaltene Formel für $\bar{d}\Omega$ zeigt aber, daß jedenfalls für diese Körper gilt

$$\frac{\bar{d}\Omega}{\vartheta} = dH,$$

und daß somit für eine endliche Veränderung (ab)

$$\int_{(ab)} \frac{\bar{d}\Omega}{\vartheta} = H_b - H_a,$$

d. h. die Summe aller aufgewandten Wärmeelemente, ein jedes dividiert durch die absolute Aufnahmetemperatur, allein von den Endzuständen (a) und (b) abhängig und somit von dem Wege, auf dem die Überführung stattfindet, unabhängig ist. In der Tat bestimmt sich H nach (40) ausschließlich durch die Momentanwerte der Unabhängigen.

Wendet man die letzte Formel auf einen Kreisprozeß an, bei dem die Zustände (a) und (b), und demgemäß die Werte H_a und H_b, identisch werden, so erhält man

$$(43) \qquad (\!\int\!) \frac{\bar{d}\Omega}{\vartheta} = 0,$$

wobei die Klammern an dem Integral bedeuten, daß dasselbe über einen Kreisprozeß zu erstrecken ist.

Die Gleichung (43) ist mit (39) äquivalent, sie kann nämlich für jeden beliebigen Kreisprozeß nur dann gelten, wenn $\bar{d}\Omega/\vartheta$ ein vollständiges Differential einer einwertigen Funktion ist, und dies ist der Inhalt von (39).

Eine spezielle Deutung der beiden Formeln

$$(\!\int\!) \bar{d}\Omega = (\Omega), \quad (\!\int\!) \frac{\bar{d}\Omega}{\vartheta} = (\!\int\!) dH = 0,$$

welche dem Ausdruck $\bar{d}\Omega/\vartheta$ eine besondere Rolle bei der Umwandlung von Arbeit in Wärme, oder Wärme in Arbeit

bei einem Kreisprozeß beilegt, hat Clausius*) dazu geführt, $\bar{d}\Omega/\vartheta = dH$ als den Verwandlungswert von $\bar{d}\Omega$ aufzufassen. Im Anschluß hieran hat er die Funktion H als die Entropie (von ἡ τροπή, die Verwandlung) des idealen Gases in dem durch die Unabhängigen definierten Zustand bezeichnet, und dieser Name ist, obgleich jene Deutung sich nicht fruchtbar erwiesen hat, allgemein angenommen worden. Dementsprechend wird auch neben dem Namen der Adiabaten der (den Isothermen analog gebildete) Name der Isentropen für diejenigen Kurven geführt, längs deren ein Körper — hier zunächst ein ideales Gas — bei ausschließlich mechanischer Einwirkung in seiner Zustandsänderung fortschreitet. —

Die oben abgeleiteten Ausdrücke (40) bis (42) für die Entropie eines idealen Gases haben ebenso wie der Ausdruck (31) für die Energie die Masse als Faktor; es entfällt also auf jedes gleiche Massenelement auch von diesen Größen der gleiche Anteil. Demgemäß kann man, wenn sich dies vorteilhaft erweist, statt mit der Energie E und der Entropie H des ganzen Gasquantums, auch mit denjenigen ε und η seiner Masseneinheit rechnen, die analog, wie das Volumen der Masseneinheit durch das Gesamtvolumen V, definiert sind durch die Formeln

$$V = Mv, \quad E = M\varepsilon, \quad H = M\eta. \tag{44}$$

Da die Größe v (identisch mit dem Reziproken der Dichte ϱ) das spezifische Volumen heißt, so wird man entsprechend ε und η als spezifische Energie und spezifische Entropie bezeichnen.

Ein Vorteil, den die Einführung der spezifischen Funktionen zur Folge hat, mag hier bereits hervorgehoben werden. Da v, ε, η wie p und ϑ gar nichts auf die Masse der behandelten Substanz Bezügliches mehr enthalten, so kann auch eine Gleichung zwischen diesen Größen jene Masse nicht enthalten (es sei denn in einem fortzuhebenden Faktor) und ihre konstanten Parameter können nur noch Funktionen der Gasart sein. Wir werden hiervon sofort im nächsten Abschnitt Gebrauch machen.

*) Clausius, Pogg. Ann., Bd. 125, S. 353, 1865.

Der Reduktion von Volumen, Entropie und Energie auf die Masseneinheit geht denn auch eine von Arbeit und Wärme parallel nach den Formeln

(45) $$\bar{d}A = M\bar{d}a, \quad \bar{d}\Omega = M\bar{d}\omega,$$

die unter Umständen gleichfalls nützlich ist.

Die Formeln (44) haben sich aus den für ideale Gase eingeführten Eigenschaften ergeben; es wäre aber vorschnell, ihnen für beliebige andere Fälle gleichfalls Gültigkeit beilegen zu wollen. Wir werden auf die Frage der Zulässigkeit jener Beziehungen weiter unten zurückkommen.

II. Abschnitt.

Methoden zur experimentellen Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen

$\gamma_p/\gamma_v = \varkappa.$

---

§ 61. Eine prinzipielle Schwierigkeit.

Es ist schon S. 117 darauf aufmerksam gemacht worden, daß die Eigenschaften der Funktion γ_v, welche bei der Ableitung der allgemeinen Formel für $\bar{d}\Omega$ benutzt sind, nicht durch direkte Beobachtungen dieser Größe gefunden sind, die einer Messung nach S. 16 große Schwierigkeiten entgegenstellt, sondern durch Beobachtungen des Verhältnisses $\gamma_p/\gamma_v = \varkappa$. Letztere Messungen beruhen auf dem Auftreten der Größe $\varkappa$ in der allgemeinen Differentialgleichung (24) der Adiabate, die sich bei mäßiger Änderung der Unabhängigen in Annäherung integrieren läßt und nach (26) bei Einführung des spezifischen Volumens v und einer nur von der Gasart abhängigen Konstante f liefert:

$$v^{\varkappa} p = f. \tag{46}$$

An diese Formel knüpfen die Methoden zur Bestimmung von $\varkappa$ an, die wir ebenso wegen der Rolle, welche die bezüglich $\varkappa$ oder γ_v erhaltenen Resultate in der allgemeinen Theorie spielen, als wegen der Illustration der Theorie, welche eine jede Anwendung liefert, im Folgenden besprechen werden.

Allgemein ist hervorzuheben, daß wegen der Unmöglichkeit, einen Körper in aller Strenge thermisch zu isolieren, adiabatische Veränderungen nur dann eintreten, wenn die mechanischen Einwirkungen sich in so kurzer Zeit vollziehen, daß während derselben die Zuleitung und Ableitung von Wärme nicht in merklicher Stärke zustande kommt. Be-

denkt man nun aber, daß die oben entwickelte Theorie unendlich langsam verlaufende Änderungen voraussetzt, so erkennt man, daß bezüglich der Herstellung einer mit der Theorie zu kombinierenden adiabatischen Veränderung eine prinzipielle Schwierigkeit vorliegt, die nicht beseitigt, sondern nur dadurch vermindert werden kann, daß man die Beobachtung auf Änderungen von geringer Stärke beschränkt, bei denen auch unter schnellem Operieren die Änderungsgeschwindigkeit klein bleibt. Praktisch ist die Schwierigkeit deshalb nicht gar so wesentlich, weil wegen der großen Geschwindigkeit (der Schallgeschwindigkeit) mit der sich Druckdifferenzen ausgleichen, letztere innerhalb eines mechanisch beeinflußten Gases überhaupt nicht in erheblicher Stärke zustande kommen, und weil der Einfluß einer Bewegungsgeschwindigkeit auf den Druck nur gering ist.

§ 62. Die Methode der Ausströmung.

Dieses Verfahren ist von Clément und Desormes*) ursprünglich zu anderen Zwecken ersonnen und erst nachmals sowohl von ihnen, wie von Anderen, auf das vorliegende Problem angewandt worden.

Ein großer Rezipient enthält Gas mit einem geringen Überdruck gegen die Atmosphäre, der bestimmt wird. Eine kurze Öffnung des Rezipienten stellt im Innern den Atmosphärendruck her, aber die hierbei stattfindende Expansion kühlt das Gas ab. Nach abermaligem Verschluß steigt die Temperatur auf die ursprüngliche und mit ihr der Druck über den Atmosphärendruck.

Für die Theorie benutzt man passend, wie die Gleichung (46) der Adiabaten, auch diejenige der Isothermen in der Form, die sie nach Einführung des spezifischen Volumens v annimmt, nämlich

$$pv = h, \tag{47}$$

wobei h, wie oben f, nicht von der Masse des Gases abhängt.

Unterscheiden Indices 1, 2, 3 die den drei Zuständen vor, bei und nach der Öffnung entsprechenden Drucke und

*) Clément und Desormes. Journ. de phys. T. 89, S. 333, 1819.

Dichten, so gilt, weil die Zustände 1 und 2 auf einer Adiabate, 1 und 3 auf einer Isotherme liegen,

$$p_1 v_1^\varkappa = p_2 v_2^\varkappa, \quad p_1 v_1 = p_3 v_3,$$

und, weil bei den Zuständen 2 und 3 der Rezipient dieselbe Gasmenge enthielt,

$$v_2 = v_3.$$

Hieraus folgt

$$p_1 v_1^\varkappa = p_2 v_2^\varkappa, \quad (p_1 v_1)^\varkappa = (p_3 v_2)^\varkappa,$$

also

$$(48) \qquad \frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{p_1}{p_3}\right)^\varkappa \text{ oder } \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) = \varkappa \ln\left(\frac{p_1}{p_3}\right).$$

$\varkappa$ ist hiernach durch die Beobachtung von p_1, p_2, p_3 bestimmbar.

Die Methode ist zuletzt von Röntgen*) in verfeinerter Gestalt angewandt worden, insbesondere mit vervollkommneten Ablesevorrichtungen für den Druck und unter Rücksicht auf die während der Expansion von den Wänden abgegebene Wärme. Ein großer Übelstand der Methode ist, daß dieselbe sehr große Gasmengen erfordert und nur bei dem Atmosphärendruck sehr nahe liegenden Drucken, sowie innerhalb geringer Temperaturgrenzen anwendbar ist. Im übrigen gelten natürlich die S. 127 allgemein hervorgehobenen Bedenken.

Eine von Gay-Lussac**) herrührende Modifikation, bei der die Ausströmung nicht in die freie Luft, sondern in einen anderen Rezipienten mit geringerem Druck stattfindet, vermindert wenigstens die zweite Schwierigkeit.

Lummer und Pringsheim***) beobachteten direkt die Temperaturänderung, welche die adiabatische Druckänderung begleitet, und deren Gesetz aus (46) folgt, wenn man darin nach (20) vp durch $B\vartheta$ ersetzt; aus der resultierenden Gleichung

$$\vartheta^\varkappa p^{1-\varkappa} = f',$$

in der f' eine neue der Gasart individuelle Konstante be-

*) Röntgen, Pogg. Ann. Bd. 148, S. 580, 1873.

**) Gay-Lussac, l. c.

***) Lummer und Pringsheim, Rep. Brit. Ass. 1894. S. 565; Journ. de. phys. (3). T. 4, T. 368, 1895.

zeichnet, folgt für zwei adiabatisch verbundene Zustände 1 und 2

$$\vartheta_1^{\varkappa} p_1^{1-\varkappa} = \vartheta_2^{\varkappa} p_2^{1-\varkappa},$$

woraus sich ergibt

$$\varkappa = \frac{\ln(p_1/p_2)}{\ln(p_1/p_2) - \ln(\vartheta_1/\vartheta_2)}.$$

§ 63. Methode der Periode langsamer Schwingungen.

Bei dieser von Assmann*) angegebenen Methode wird eine in einem U-förmigen Rohr befindliche Flüssigkeit in Schwingungen versetzt, einmal, während die Schenkel des Rohres offen, sodann, während dieselben in bestimmter Höhe über den Flüssigkeitsoberflächen abgeschlossen sind (Fig. 14). Im ersten Falle wirkt nur die Schwerkraft, im zweiten außer ihr auch der Druck der abgeschlossenen Gasmassen, der bei hinreichend schnellen Schwingungen mit dem jeweils eingenommenen Volumen durch die Gleichung der Adiabate verknüpft ist.

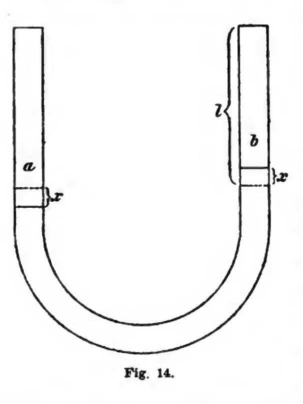


Fig. 14.

Zur Theorie bemerken wir, daß, wenn eine Flüssigkeit sich in einem Rohre derartig bewegt, daß alle Teilchen eines Querschnittes q merklich dieselbe Geschwindigkeit besitzen, dann für die Beschleunigung eines zwischen zwei sehr nahen Querschnitten q_1 und q_2 liegenden Massenelementes dm nach der Achse s des Rohres die Gleichung gilt

$$(49) \qquad dm\,\frac{d^2 s}{dt^2} = S\,ds + (p_1 - p_2)q,$$

wobei S die äußere, auf die Längeneinheit der Achse bezogene Kraft und p_1, p_2 die auf die beiden Querschnitte

*) Assmann, Pogg. Ann. Bd. 85, S. 1, 1852.

q_1 und q_2 wirkenden Drucke bezeichnen. Da p_1 und p_2 sich auf zwei um die unendlich kleine Strecke ds entfernte Querschnitte beziehen, so ist nach der Definition des Differentialquotienten

$$p_2 - p_1 = \frac{\partial p}{\partial s} ds,$$

und man erhält aus (49) bei Einführung der Dichte ϱ durch die Formel $dm = q\varrho ds$

$$q\varrho \frac{d^2 s}{dt^2} = S - q \frac{\partial p}{\partial s}. \tag{50}$$

Bei dem Assmannschen Versuch ist (bei Vernachlässigung der Reibung) von äußeren Kräften nur die Schwere in Rechnung zu setzen, also, falls x von unten nach oben positiv gerechnet wird,

$$S = -q\varrho g \cos(s, x).$$

Multipliziert man die Formel (50) mit dem Achsenelement ds und integriert von dem freien Querschnitt a der Flüssigkeitssäule bis zum freien Querschnitt b, so erhält man, falls diese Querschnitte um $\pm x$ aus der Ruhelage entfernt sind, und mit L die Länge der Säule, mit p_a und p_b die Drucke auf die Menisken bezeichnet werden, auch $d^2 s/dt^2$ mit $d^2 x/dt^2$ vertauscht wird,

$$\varrho L \frac{d^2 x}{dt^2} = -2\varrho g x + p_a - p_b. \tag{51}$$

Die ursprünglichen Längen der Gassäulen über den Endquerschnitten a und b seien l; dann sind deren Momentanwerte über a und b resp. gleich $l + x$ und $l - x$. Bezeichnet noch p den Anfangsdruck des Gases, so ist nach der Gleichung (26) der Adiabate, da

$$V_a = q(l + x), \quad V_b = q(l - x)$$

und das ursprüngliche $V = ql$ ist,

$$p l^\varkappa = p_a (l + x)^\varkappa = p_b (l - x)^\varkappa.$$

Bei Vernachlässigung von $(x/l)^2$ neben Eins, also bei hinreichend kleinen Schwingungsweiten, erhält man hieraus

(52) $$p_a - p_b = -\frac{2\varkappa x p}{l}.$$

Die Bewegungsgleichung nimmt sonach die Form an

(53) $$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{2x}{L}\left(g + \frac{\varkappa p}{l\varrho}\right),$$

oder, wenn man den Druck p durch die Höhe h einer Flüssigkeitssäule von der Dichte ϱ ausdrückt, also $p = g\varrho h$ setzt, auch

(54) $$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{2gx}{L}\left(1 + \frac{\varkappa h}{l}\right).$$

Dieser Gleichung wird genügt durch die Lösung

$$x = A \cos a(t - t_0),$$

in der A, a, t_0 Konstanten bezeichnen, also durch eine Bewegung mit der Periode

(55) $$T = \frac{2\pi}{a},$$

wobei $$a^2 = \frac{2g}{L}\left(1 + \frac{\varkappa h}{l}\right).$$

Für die Schwingungen mit offenen Röhrenschenkeln, wo l mit ∞ zu vertauschen ist, gilt hiernach

$$T_1 = 2\pi\sqrt{\frac{L}{2g}},$$

für diejenigen mit geschlossenen Schenkeln

$$T_2 = 2\pi\sqrt{\frac{L}{2g(1 + \varkappa h/l)}};$$

die Beobachtung von T_1 und T_2 gestattet die Bestimmung von $\varkappa$ nach der Formel

(56) $$\varkappa = \frac{l}{h} \cdot \frac{T_1^2 - T_2^2}{T_2^2}.$$

In Wirklichkeit wählt man als Raum für die abgeschlossenen Gasquanten nicht, wie oben der Bequemlichkeit wegen angenommen ist, geradlinige Röhrenstücken, sondern auf das U-Rohr aufgesetzte Kugeln; man erleichtert dabei einerseits die Benutzung etwas größerer Gasquantitäten und verringert zugleich den thermischen Einfluß der Wände. Ist

das im Ruhezustand über einem Endquerschnitt befindliche abgeschlossene Volumen gleich V, so ist das in der Endformel enthaltene l gegeben durch $l = V/q$.

Die Methode, die nicht von dem Erfinder, sondern erst viel später von Müller*) zu Bestimmungen von $\varkappa$ angewendet worden ist, hat, mit der vorigen verglichen, große Vorzüge; sie erfordert wenig Gas und läßt sich bei sehr verschiedenen Drucken zur Anwendung bringen; auch lassen sich die Beobachtungen mit dem einmal hergerichteten Apparat beliebig oft wiederholen. Ihre Übelstände sind die Schwierigkeiten einer befriedigenden Theorie der Bewegungen, welche die Flüssigkeit in dem Rohr unter dem störenden Einfluß der oberflächlichen und der inneren Reibung wirklich ausführt und die von der oben angenommenen unzweifelhaft erheblich abweicht. Auch die Berücksichtigung des Wärmeaustausches mit den Wandungen der Kugeln ist ziemlich umständlich.

§ 64. Methode der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Schallschwingungen.

Die Grundlage der Theorie der Fortpflanzung ebener longitudinaler Wellen bildet die Gleichung (50), die wir unter Ausschließung äußerer Kräfte schreiben

$$\varrho \frac{d^2 s}{d t^2} = - \frac{\partial p}{\partial s}. \tag{57}$$

Hierin führen wir die Annahme ein, daß sich die Gasteilchen von ihrer ursprünglichen Lage, die weiterhin durch s bestimmt werden mag, nur um unendlich kleine Beträge σ verschieben. Dann ist links s mit $s + \sigma$ zu vertauschen und allein σ als zeitlich und örtlich variabel zu betrachten. Wir gewinnen so, indem wir noch zum Ausdruck dessen, daß es sich in Formel (57) nur um die zeitliche Änderung von σ handelt, den vollständigen Differentialquotient $d^2\sigma/dt^2$ mit dem partiellen $\partial^2\sigma/\partial t^2$ vertauschen, die Gleichung

$$\varrho \frac{\partial^2 \sigma}{\partial t^2} = - \frac{\partial p}{\partial s}. \tag{58}$$

*) Müller, Wied. Ann. Bd. 18, S. 94, 1883.

Bei der Erregung von Schallschwingungen werden nun die komprimierten Teile stets erwärmt, die dilatierten abgekühlt, und es wird zwischen ihnen eine Wärmeströmung stattfinden. Wegen der großen Geschwindigkeit, mit der sich hierbei Dilatationen und Kompressionen ablösen, wird indessen dieser Wärmeaustausch eine merkliche Wirkung nicht üben, und man wird die Zustandsänderung eines jeden Volumenelementes in großer Annäherung als **adiabatisch** betrachten, also die Beziehung (46)

$$p v^{\varkappa} = f$$

anwenden dürfen, welche unmittelbar ergibt

(59) $$\frac{dp}{p} = -\frac{\varkappa\, dv}{v}.$$

Nun wollen wir ein Volumenelement betrachten, das den Querschnitt q besitzt und ursprünglich mit der Dichte ϱ_0 die Dicke δ_0, während der Bewegung aber mit der Dichte ϱ die Dicke δ verbindet. Da der Querschnitt des Volumenelementes erhalten bleibt, so ist

$$\delta : \delta_0 = v : v_0,$$

oder auch

(60) $$v = v_0 \left(1 + \frac{\delta - \delta_0}{\delta_0}\right).$$

Die Veränderung der Dicke δ entsteht dadurch, daß die beiden Grenzflächen des Volumenelementes verschiedene Verschiebungen σ erleiden, und es ist $\delta - \delta_0 = \sigma_2 - \sigma_1$, wenn σ_2 die Verschiebung der nach $+ s$, σ_1 die Verschiebung der nach $- s$ hinliegenden Grenzfläche bezeichnet. Da der ursprüngliche Abstand dieser Grenzflächen aber gleich δ_0 ist, so gilt nach der Definition des Differentialquotienten

$$\frac{\delta - \delta_0}{\delta_0} = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\delta_0} = \frac{\partial \sigma}{\partial s},$$

und nach (60) auch

(61) $$v = v_0 \left(1 + \frac{\partial \sigma}{\partial s}\right) \quad \text{resp.} \quad \frac{\partial v}{\partial s} = v_0 \frac{\partial^2 \sigma}{\partial s^2}.$$

Unter Benutzung dieses Resultates liefert nun Formel (59), auf die Änderung von p und v längs ds angewandt,

$$\frac{\partial p}{\partial s} = -\frac{\varkappa p v_0}{v} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial s^2}, \tag{62}$$

und bei Kombination mit (58) unter Rücksicht auf $\varrho = 1/v$

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial t^2} = \varkappa p v_0 \frac{\partial^2 \sigma}{\partial s^2};$$

da aber in dem Faktor rechts die unendlich kleinen Unterschiede zwischen dem veränderlichen p und dem Anfangswert p_0 vernachlässigt werden dürfen, so ergibt sich schließlich

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial t^2} = \varkappa p_0 v_0 \frac{\partial^2 \sigma}{\partial s^2}. \tag{63}$$

Diese Gleichung wird von jeder Funktion des Argumentes $s + t\sqrt{\varkappa p_0 v_0}$ oder des Argumentes $s - t\sqrt{\varkappa p_0 v_0}$ befriedigt. Eine solche Funktion stellt aber einen Verrückungszustand dar, der sich mit der Geschwindigkeit $\sqrt{\varkappa p_0 v_0}$ im ersten Falle in der Richtung $-s$, im letzteren Falle in der Richtung $+s$ fortpflanzt. $\sqrt{\varkappa p_0 v_0}$ ist also die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer ebenen Welle in dem Gase, und ihre Beobachtung liefert bei bekanntem p_0 und v_0 eine höchst einfache Bestimmung von $\varkappa$*).

In der freien Luft läßt sich die Schallgeschwindigkeit bekanntlich ganz direkt durch die Beobachtung der Zeit bestimmen, welche ein an einer Station erzeugter Knall braucht, um eine andere zu erreichen; dabei sind zwar im Anfang der Ausbreitung die Wellen noch nicht als ebene anzusehen, wohl aber (bei hinreichender Entfernung beider Stationen) auf dem bei weitem größten Teil des zurückzulegenden Weges.

In anderen Gasen kann man, wie zuerst Dulong**) ausgeführt hat, die Schallgeschwindigkeit bestimmen, indem man die Tonhöhe mit ihnen gefüllter und angeblasener Pfeifen beobachtet. Hierbei kommt in Betracht, daß die Entfernung zweier Schwingungsknoten einer tönenden cylindrischen Pfeife gleich der Hälfte einer Wellenlänge des gegebenen Tones, und daß die Länge einer Welle gleich dem Produkt aus Schwingungsdauer und Fortpflanzungs-

*) Laplace, Ann. de Chimie, T. 3, S. 238, 1816.
**) Dulong, Ann. de Chimie, T. 41, S. 113, 1829.

geschwindigkeit ist. Beim Grundton ist die Länge einer gedeckten Pfeife gleich dem Viertel, die einer offenen Pfeife gleich der Hälfte einer Wellenlänge, bei Obertönen, resp. gleich einem ungeraden Vielfachen einer Viertel- und einem beliebigen Vielfachen einer halben Wellenlänge.

Eine besondere theoretische Bedeutung hat eine Beobachtung gewonnen, die Kundt und Warburg*) nach dieser Methode an Quecksilberdampf angestellt haben, indem sie damit das Resultat der sogenannten kinetischen Theorie der Gase bestätigten, welche für einatomige Gase den zuvor noch niemals beobachteten größten Wert $\varkappa = 5/3$ verlangt.

§ 65. Beobachtungsresultate.

Trotz der großen Zahl ausgeführter Messungen sind die Werte von $\gamma_p/\gamma_v = c_p/c_v = \varkappa$ nur erst für wenige Gase wirklich bis auf ein Prozent sicher gestellt; für manche zeigen auch neueste Resultate verschiedener Beobachter noch überraschende Differenzen. Im Folgenden sind in diesen Fällen Mittelwerte aufgeführt.

Hg	$\varkappa = 1{,}66$
Luft	1,405
O_2	1,40
H_2	1,40
N_2	1,40
Cl_2	1,32
Br_2	1,29
CO_2	1,29
SO_2	1,25
CH_4	1,32.

Im allgemeinen gilt das Gesetz, daß $\varkappa$ um so kleiner ist, je größer die Anzahl der Atome im Molekül ist; Quecksilberdampf (Hg) als einatomig liefert, wie oben schon erwähnt, für $\varkappa$ den größten Wert.

Eine andere Beziehung ergibt sich auf folgende Weise. Wie S. 80 nach dem Vorgang von R. Mayer die physikalischen Konstanten der Gase (speziell der Luft) zur Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalentes J benutzt

*) Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. Bd. 153, S. 353, 1876.

worden sind, so kann auch umgekehrt der anderweit bestimmte Wert von J dazu angewandt werden, um eine der herangezogenen Konstanten durch die übrigen auszudrücken. So gestattet Formel (102) auf S. 82 die Bestimmung von $\varkappa$ gemäß der Beziehung

(64) $$1 - \frac{1}{\varkappa} = \frac{p_0}{J c_p \varrho_0 \vartheta_0},$$

wobei p_0, c_p, ϱ_0, ϑ_0 zusammengehörige Werte bezeichnen.

Führt man die Boylesche Konstante $B = vp/\vartheta = p/\varrho\vartheta$ ein, so gibt dies

$$1 - \frac{1}{\varkappa} = \frac{B}{Jc_p}.$$

Nach der Beobachtung ist das Produkt aus B in das Molekulargewicht μ in großer Annäherung eine universelle Konstante aller Gase; setzen wir demgemäß

(65) $$B\mu = R,$$

so resultiert

$$1 - \frac{1}{\varkappa} = \frac{R}{J\mu c_p}$$

oder

(66) $$\mu c_p \frac{\varkappa - 1}{\varkappa} = \mu (c_p - c_v) = \frac{R}{J}.$$

Hiernach muß das Produkt $\mu c_p (\varkappa - 1)/\varkappa$ oder $\mu (c_p - c_v)$ in Annäherung für alle Gase den gleichen Wert besitzen. Natürlich ist bei allen derartigen Überlegungen im Auge zu behalten, daß die wirklichen Gase die bezüglich der idealen Gase vorausgesetzten Eigenschaften nicht in Strenge besitzen, und die Anwendung der für letztere gefundenen Gesetze auf sie deshalb bis zu einem gewissen Grade unzulässig ist.

III. Abschnitt.

Geometrische und physikalische Eigenschaften der Polytropen.

---

§ 66. Definition und Konstruktion polytropischer Kurven.

Die Gleichungen (46) und (47) der Adiabaten oder Isentropen und der Isothermen, nämlich die Formeln

(67) $v^{\varkappa}p = f,\quad vp = h,$ resp. $V^{\varkappa}p = fM^{\varkappa},\quad Vp = hM,$

in denen f und h Konstanten bezeichnen, h überdies $= B\vartheta$ ist, fallen unter die allgemeine Form

(68) $v^{n}p = k,$ resp. $V^{n}p = kM^{n},$

in der n und k Konstanten sind. Die durch letztere Formel in der Vp-Ebene gegebenen Kurven, die man Polytropen*) nennt, wollen wir, insbesondere für den wichtigsten Fall positiver n, näher diskutieren; es ergeben sich hierbei allgemeine Resultate, die uns weiterhin von Nutzen sein werden und die auch für die hier zunächst betrachteten Isothermen und Isentropen Wichtigkeit besitzen.

Zunächst erkennt man sofort: für $n > 0$ haben alle Polytropen hyberbolischen Charakter und die Koordinatenachsen als Asymptoten; in dem speziellen Falle $n = 1$, der der Isotherme entspricht, werden sie sogar zu Zweigen von gleichseitigen Hyperbeln selbst. Den vom Koordinatenanfang entfernteren Polytropen gehören die größeren Parameter k zu; da nun diese Parameter im Falle der Isothermen die

---

*) Zeuner, Technische Thermodynamik, Leipzig 1887, Bd. 1, S. 142.

Bedeutung $B\vartheta$, im Fálle der Adiabaten die Bedeutung $e^{(\eta - b)/\gamma_v}$ besitzen, so entsprechen den ferneren Isothermen und Isentropen auch größere Werte der Temperatur und der Entropie.

Aus (68) folgt weiter

$$\frac{n dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0, \quad \frac{dp}{dV} = -\frac{np}{V}. \tag{69}$$

Die Richtung des Linienelementes einer Polytrope fällt also an einer gegebenen Stelle der Vp-Ebene um so steiler von links nach rechts, je größer die (positive) Ordnungszahl n der Polytrope ist. Da für die Isothermen $n = 1$, für die Isentropen $n = \varkappa$ und $\varkappa$ stets > 1 ist, so fallen die Isentropen steiler als die Isothermen.

Die Polytropen für $n > 0$ lassen sich auf verschiedene Weise konstruieren. Eine Anzahl von Kurvenpunkten, die zum Einblick in den Verlauf der durch einen gegebenen Punkt gehenden Polytrope genügen, erhält man in folgender Weise*).

Man lege durch den Koordinatenanfang zwei Gerade, die, wie in der Figur 15 ersichtlich, mit der V-Achse die Winkel $-\mu$ und $(\frac{1}{2}\pi + \nu)$ bilden, von denen der eine willkürlich und der andere mit ihm durch die Relation verbunden ist

$$1 + \operatorname{tg} \nu = (1 + \operatorname{tg} \mu)^n. \tag{70}$$

Ist dann a der Punkt, durch den die Polytrope von gegebenem n konstruiert werden soll, so ziehe man von a aus Parallele zu den Koordinatenachsen und erfülle von deren Schnittpunkten a' und a'' mit den Koordinatenachsen aus die Öffnungen der Winkel μ und ν in der aus der Figur ersichtlichen Weise mit je einer Zickzacklinie mit abwechselnd der p- resp. der V-Achse parallelen und gegen sie um 45° geneigten Elementen. Die Schnittpunkte der Verlängerungen derjenigen korrespondierenden Elemente, die parallel zu den Koordinatenachsen liegen, geben Punkte der durch a gehenden Polytrope. Dabei gelten als korrespondierend die um gleichviel Zacken im gleichen Sinne von a' resp. von a'' abliegenden Elemente, also $b_1 b'$, $c_1 c'$, $d_1 d'$ einerseits und $b_2 b''$, $c_2 c''$, $d_2 d''$ andererseits.

---

*) Brauer, Zeitschr. d. Ver. deutscher Ing., Bd. 29, S. 433, 1885.

Da bei dieser Konstruktion ein jeder Schnittpunkt in dem rechteckigen Netz der Konstruktionslinien dem Punkt a gleichwertig ist, so ergibt die Konstruktion außer der einen Polytrope durch a zugleich noch eine Schar benachbarter anderer von derselben Ordnung n.

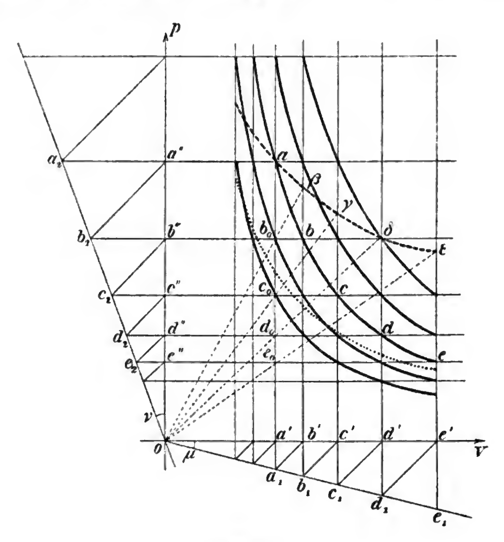


Fig. 15.

Die Richtigkeit der Konstruktion erweist sich sehr leicht. Es ist nämlich nach der Figur

$$\frac{a_1 a'}{oa'} = \frac{a'b'}{oa'} = \operatorname{tg}\mu\,, \quad \frac{b_2 b''}{ob''} = \frac{a''b''}{ob''} = \operatorname{tg}\nu$$

und

$$oa' = V_a\,,\; ob' = V_b\,,\; oa'' = p_a\,,\; ob'' = p_b\,,$$

somit also

$$\frac{V_b - V_a}{V_a} = \operatorname{tg}\mu\,, \quad \frac{p_a - p_b}{p_b} = \operatorname{tg}\nu\,.$$

Hieraus folgt

$$1 + \operatorname{tg}\mu = \frac{V_b}{V_a}, \quad 1 + \operatorname{tg}\nu = \frac{p_a}{p_b}$$

und wegen (70)

$$\frac{p_a}{p_b} = \left(\frac{V_b}{V_a}\right)^n \quad \text{oder} \quad p_a V_a^n = p_b V_b^n.$$

Es besteht also zwischen den Koordinaten der Punkte a und b die Gleichung der Polytropen, wodurch der Beweis für die Konstruktion erbracht ist.

Was das Verhältnis zwischen verschiedenen durch die Konstruktion erhaltenen Polytropen gleicher Ordnung angeht, so ist nach der Konstruktion

$$oa'' = ob'' + b_z b'' = ob''(1 + \operatorname{tg}\nu),$$

also

$$p_a = p_{b_0}(1 + \operatorname{tg}\nu);$$

ferner ist $V_{b_0} = V_a$, $p_{b_0} = p_b$ also auch

$$V_a^n p_a = V_{b_0}^n p_{b_0}(1 + \operatorname{tg}\nu).$$

Hierin steht rechts der Parameter der durch b_0, links der durch a und b gehenden Polytrope. Die Parameter aller der durch die Konstruktion gelieferten Polytropen nehmen sonach bei Annäherung an den Koordinatenanfang in dem Verhältnis $(1 + \operatorname{tg}\nu)/1$ ab, was für die Kurvenschar resp. für die spezielle Konstruktion eine individuelle Konstante ist.

In Figur 15 ist die Konstruktion mit den Werten $\operatorname{tg}\mu = 0{,}25$, $n = 1{,}40$ ausgeführt, denen nach (70) $\operatorname{tg}\nu = 0{,}37$ entspricht. Da nach S. 136 $\varkappa$ für O, N, H und Luft den Wert 1,40 besitzt, so stellt das erhaltene, ausgezogene Kurvensystem zugleich die wirkliche Gestalt der Adiabaten für diese Gase dar. Die punktierte Kurve gibt zum Vergleich den Verlauf einer Isotherme, die $n = 1$ entspricht. Über die gestrichelte Kurve wird sogleich gesprochen werden.

§ 67. Die Charakteristik einer Polytrope.

Zieht man durch die bei der vorstehend beschriebenen Konstruktion erhaltenen Schnittpunkte $b_0, c_0, d_0, e_0 \ldots$ auf der vertikalen Geraden $a_1 a$, Gerade vom Koordinatenanfang o aus und verlängert sie bis zum Schneiden mit den Vertikalen

$b_1 b$, $c_1 c$, $d_1 d$, $e_1 e$, . . ., so erhält man Punkte a, β, γ, δ, ε, . . . einer neuen Kurve, die als die Charakteristik der Polytrope bezeichnet wird. Diese Kurve, die ebenso wie die betreffenden Konstruktionslinien gestrichelt eingetragen ist, steht mit dem Gesetz der Temperaturänderung längs der Polytrope in engem Zusammenhang.

Aus (68) folgt nämlich durch Elimination des Druckes p mit Hilfe der Beziehung $Vp = MB\vartheta$ sogleich

$$\vartheta V^{n-1} = kM^{n-1}/B = k' M^{n-1}, \tag{71}$$

wobei k' eine neue Konstante bezeichnet. Nun ist beispielsweise nach der Konstruktion (Fig. 16)

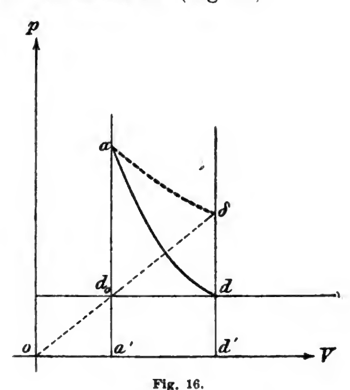


Fig. 16.

$$\frac{d'\delta}{od'}, = \frac{dd'}{oa'}, \text{ d. h. } \frac{d'\delta}{V_d} = \frac{p_d}{V_a}$$

und zugleich

$$\left(\frac{V_a}{V_d}\right)^n = \frac{p_d}{p_a}, \quad p_a = a'a,$$

somit also

$$\frac{d'\delta}{a'a} = \left(\frac{V_a}{V_d}\right)^{n-1} \text{ oder } d'\delta \cdot V_d^{n-1} = a'a \cdot V_a^{n-1}.$$

Vergleicht man diese Formel mit (71), so ergibt sich, daß, wenn man $a'a$ als Maß der Temperatur ϑ_a im Ausgangs-

zustand betrachtet, dann $d'\delta$ das Maß der Temperatur ϑ_d im Zustand d darstellt.

Die vertikalen Koordinaten der Charakteristik sind den absoluten Temperaturen in den Punkten proportional, welche durch den Schnitt dieser Koordinate mit der Polytrope erhalten werden. Die Charakteristik gestattet sonach einen unmittelbaren Einblick in die Temperaturänderung, welche eintritt, wenn der Zustand des Gases sich auf der zugehörigen Polytrope bewegt.

Ist $n = 1$ (Isotherme), so ist die Charakteristik eine horizontale Gerade; sie fällt mit wachsendem V, wenn $n > 1$, sie steigt an, wenn $n < 1$. Da in Figur 15 $n = 1{,}40$ vorausgesetzt ist, so fällt die Charakteristik von links nach rechts.

Die vorstehenden Konstruktionen sind von praktischem Nutzen, wenn es sich darum handelt, die Vorgänge in einer Arbeitsmaschine, die mit einem erhitzten Gas betrieben wird, ohne Rechnung zu übersehen. —

Die Konstruktionen in der Vp-Ebene haben den großen Vorteil, daß sie mit dem Verlauf der Zustandsänderungen sofort auch die Beträge an aufzuwendender Arbeit und (unter gewissen Voraussetzungen auch) an Wärme veranschaulichen. Aber die Polytropen und Charakteristiken selbst sind doch nur ziemlich umständlich zu zeichnen.

Die Verhältnisse werden in dieser Hinsicht sehr einfach, wenn man die ln (V) als Abscissen, die ln (p) als Ordinaten benutzt. Denn aus (68) folgt als Gleichung der Polytropen

$$n \ln(V) + \ln(p) = \ln(kM),$$

aus (71)

$$(n-1)\ln(V) + \ln(\vartheta) = \ln(k'M^{n-1}).$$

Es sind in diesem Koordinatensystem also sowohl die Polytropen wie die Charakteristiken, deren Ordinaten die Logarithmen der absoluten Temperaturen angeben, Gerade. —

Um die Polytrope $n$ter Ordnung durch den Punkt a (Fig. 17) zu zeichnen, hat man nach dem Vorstehenden nur vom Fußpunkt a' des Lotes auf die Abscissenachse die Strecke $a'b = a'a/n$ aufzutragen; die Gerade durch a und b ist dann die gewünschte Kurve.

Die ihr entsprechende Charakteristik erhält man, wenn man von dem Fußpunkt a'' des Lotes auf die Ordinatenachse die Strecke $a''c = a''a(n-1)$ für $n > 1$ nach oben,

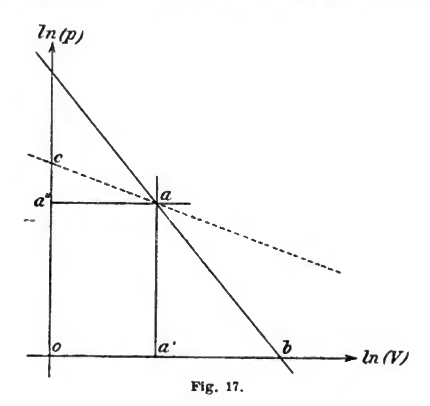


Fig. 17.

für $n < 1$ nach unten hin aufträgt; die Gerade durch a und c ist die Charakteristik, in dem Sinne, daß, wenn man $a'a$ proportional mit $\ln(\vartheta_a)$ macht, dann die Ordinaten der Geraden ac für jede Abscisse der Polytrope den Logarithmus der erreichten absoluten Temperatur angeben.

§ 68. Arbeits- und Wärmezufuhr längs einer Polytrope.

Wir wenden uns nun zur Bestimmung der zur Bewegung eines Gases (d. h. natürlich seines Zustandes) längs einer Polytrope aufzuwendenden Wärme und Arbeit. Wegen $V^n p = kM^n$ erhält man unmittelbar, sowie $n \gtrless 1$ ist, also die Polytrope nicht zur Isotherme degeneriert,

$$(72) \qquad \bar{d}A = -p\,dV = -kM^n \frac{dV}{V^n} = +\frac{kM^n}{n-1} d\left(\frac{1}{V^{n-1}}\right)$$

und, da nach (71) $\vartheta V^{n-1} = kM^{n-1}/B$ ist, auch

$$(73) \qquad \bar{d}A = \frac{MBd\vartheta}{n-1}$$

und hieraus für eine endliche Temperaturänderung (a, b)

(74) $$A_{ab} = \frac{MB(\vartheta_b - \vartheta_a)}{n-1}.$$

Berücksichtigt man, daß in der Vp-Ebene der Absolutwert der längs eines Kurvenstückes ab aufzuwendenden Arbeit durch die zwischen ab und der V-Achse liegende, seitlich durch die Ordinaten $V = V_a$ und $V = V_b$ begrenzte Fläche $\mathfrak{F}$ dargestellt wird, so folgt aus (74) der Satz, daß diese Fläche für alle Abschnitte, welche ein Paar Isothermen aus sämtlichen Polytropen derselben Ordnungszahl ausschneidet, die gleiche Größe besitzt.

Kombiniert man die allgemeine Energiegleichung mit dem oben erhaltenen Wert (73) für $\bar{d}A$ und dem Ausdruck (30) für dE, so resultiert wegen $B = \gamma_p - \gamma_v$

$$\bar{d}\Omega = M\left(\gamma_v - \frac{B}{n-1}\right) d\vartheta = M\frac{n\gamma_v - \gamma_p}{n-1} d\vartheta.$$

Hierfür schreiben wir kurz

(75) $$\bar{d}\Omega = M\gamma_n d\vartheta, \quad \Omega_{ab} = M\gamma_n (\vartheta_b - \vartheta_a),$$

wobei γ_v als konstant betrachtet und unter γ_n die für die Polytrope $n$ter Ordnung charakteristische spezifische Wärme

(76) $$\gamma_n = \frac{n\gamma_v - \gamma_p}{n-1} = \gamma_v \frac{n - \varkappa}{n-1}$$

verstanden ist. Nach dieser Definition ist

$$\gamma_n > 0 \text{ für } n > \varkappa > 1 \text{ und } \varkappa > 1 > n, \quad \gamma_n < 0 \text{ für } \varkappa > n > 1.$$

Unter Einführung von γ_n läßt sich dann auch Formel (73) und (74) schreiben

(77) $$\bar{d}A = M(\gamma_v - \gamma_n)\, d\vartheta, \quad A_{ab} = M(\gamma_v - \gamma_n)(\vartheta_b - \vartheta_a).$$

Die Formeln (75) und (77) liefern folgenden Satz:

Der Arbeits- wie der Wärmeaufwand für die Bewegung eines idealen Gases längs einer Polytrope ist mit der erzielten Temperaturdifferenz proportional und enthält von den auf die spezielle Polytrope bezüglichen Parametern nur deren Ordnungszahl n in einem konstanten Faktor, der je nach dem Wert von n bald positiv, bald negativ ist.

§ 69. Arbeits- und Wärmeaufnahme längs einer Isotherme.

Hinsichtlich der Bestimmung von $\bar{d}A$ und $\bar{d}\Omega$ nehmen unter allen Polytropen die *Isothermen* eine Separatstellung ein. An Stelle von (72) tritt nämlich für $n=1$, $k=B\vartheta$,

$$\text{(78)} \qquad \bar{d}A = -MB\vartheta\frac{dV}{V} = -MB\vartheta d\ln(V),$$

und da bei idealen Gasen die Energie eine Funktion nur der Temperatur ist, also dE mit $d\vartheta$ verschwindet, so ist für die Bewegung längs einer Isotherme

$$\text{(79)} \qquad \bar{d}A + \bar{d}\Omega = 0.$$

Bei der Bewegung eines idealen Gases längs einer Isotherme findet sonach stets eine direkte Umwandlung von Arbeit in Wärme oder von Wärme in Arbeit statt.

Man erhält demgemäß weiter

$$\text{(80)} \qquad -\Omega_{ab} = A_{ab} = MB\vartheta\ln\left(\frac{V_a}{V_b}\right),$$

oder, da $p_aV_a = p_bV_b$, auch

$$-\Omega_{ab} = A_{ab} = MB\vartheta\ln\left(\frac{p_b}{p_a}\right),$$

was den folgenden Satz enthält.

Der Arbeits- und der ihm entgegengesetzt gleiche Wärmeaufwand für die Bewegung eines idealen Gases längs einer Isotherme ist dem natürlichen Logarithmus des Verhältnisses aus Anfangs- und Endvolumen (resp. End- und Anfangsdruck) und außerdem der auf der betr. Isotherme konstanten Temperatur proportional.

Wir denken nun durch die beiden Punkte a und b der Isotherme zwei Polytropen von der gleichen Ordnungszahl n gelegt, dann ist für die eine $p_1V_1^n = p_aV_a^n$, für die andere $p_2V_2^n = p_bV_b^n$ oder auch für die eine $\vartheta_1V_1^{n-1} = \vartheta V_a^{n-1} = k'_aM^{n-1}$, für die andere $\vartheta_2V_2^{n-1} = \vartheta V_b^{n-1} = k'_bM^{n-1}$, wo k'_a und k'_b die Parameter, p_1, V_1, ϑ_1 und p_2, V_2, ϑ_2 die laufenden Variabeln der beiden Polytropen sind. Man kann hiernach, wenn man noch wie oben $B/(n-1)$ mit $\gamma_v - \gamma_n$ vertauscht, die Formel (80) schreiben

(81) $$-\Omega_{ab} = A_{ab} = M(\gamma_v - \gamma_n)\vartheta \ln\left(\frac{k_a'}{k_b'}\right)$$

und den Satz aussprechen:

Die Arbeits- und die ihr entgegengesetzt gleichen Wärmeaufwendungen, die zur Bewegung eines idealen Gases auf Abschnitten von verschiedenen Isothermen zwischen denselben beiden Polytropen gleicher Ordnungszahl erforderlich sind, unterscheiden sich nur durch die als Faktor auftretende Temperatur der Isotherme.

Für den speziellen Fall, daß die Polytropen zu Adiabaten degenerieren, leitet sich dieser Satz ganz direkt aus den nach (39) und (79) für eine Isotherme geltenden Formeln

$$\bar{d}\Omega = -\bar{d}A = \vartheta dH$$

ab, aus denen wegen des konstanten ϑ folgt

$$\Omega_{ab} = -A_{ab} = \vartheta(H_b - H_a).$$

Bei der Darstellung in der Vp-Ebene begrenzen also die zwischen denselben Polytropen, insbesondere Adiabaten, liegenden Abschnitte verschiedener Isothermen Flächenstücke unter sich, welche den Temperaturen der betr. Isothermen proportional sind.

§ 70. Konstruktion in der $H\vartheta$-Ebene.

Die formale Analogie zwischen den Gleichungen

$$\bar{d}A = -p\,dV, \quad \bar{d}\Omega = \vartheta dH$$

legt nahe, zu der Darstellung in einem vp-Koordinatensystem eine solche in einem $H\vartheta$-System in Parallele zu stellen. Man kann die erstere als die mechanische, die zweite als die thermische Abbildung der Zustandsänderungen bezeichnen, insofern als die Fläche unterhalb der Kurve der Zustandsänderung im ersten Falle die aufgewandte Arbeit, im zweiten Falle die aufgewandte Wärme darstellt.

Führt man in die angenäherte Formel (42) für H statt der absoluten Temperatur ihren Wert pV/MB ein und beseitigt die additive Konstante, indem man den Anfangspunkt für H dahin legt, wo $pV^{\varkappa} = 1$ ist, so erhält man

(82) $$H = M\gamma_v \ln(pV^{\varkappa}).$$

Kombiniert man dies mit der aus (20) folgenden Formel

(83) $$\ln(MB\vartheta) = \ln(pV),$$

so erhält man

$$(\varkappa - 1)\ln(V) = \frac{H}{M\gamma_v} - \ln(MB\vartheta),$$

(84) $$(\varkappa - 1)\ln(p) = \varkappa\ln(MB\vartheta) - \frac{H}{M\gamma_v},$$

wodurch V und p in H und ϑ ausgedrückt sind.

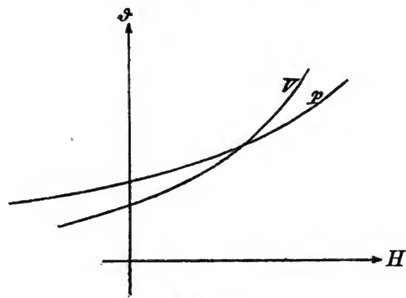


Fig. 18.

Aus diesen Formeln leitet man leicht die Gleichung der Polytrope ab. Es ist nämlich

(85) $$(\varkappa - 1)\ln(pV^n) = \frac{(n-1)H}{M\gamma_v} - (n - \varkappa)\ln(MB\vartheta),$$

also folgt für $pV^n = kM^n$ bei Einführung einer neuen Konstante q und Berücksichtigung des Wertes von γ_n aus (76) für die Polytrope

(86) $$H - M\gamma_n\ln(\vartheta) = q \quad \text{oder} \quad \vartheta = q_1\, e^{H/M\gamma_n},$$

wobei q_1 eine andere Konstante bezeichnet. Die Gleichungen der Isopyknen und Isobaren ergeben sich hieraus, indem man nur die Ordnungszahl n resp. gleich ∞ und 0 macht und berücksichtigt, daß nach (76) gilt

(87) $$\gamma_\infty = \gamma_v, \quad \gamma_0 = \gamma_p.$$

Wegen der aus (86) folgenden Beziehung

$$dH = M\gamma_n \frac{d\vartheta}{\vartheta}$$

sind die Kurven für positive γ_n ansteigend, für negative fallend, und zwar um so steiler, je kleiner der Absolutwert von γ_n und je größer ϑ ist. Volumen und Druckkurven steigen beide, und zwar ist die Volumenkurve die steilere von ihnen. Figur 18 gibt eine schematische Darstellung.

Bei der getroffenen Verfügung über den Absolutwert von H sind auch negative Werte zulässig, und die Zustandsänderungen können in dem ganzen Bereich $\vartheta > 0$ verlaufen.

Im Vorstehenden sind wegen der folgenden Anwendungen die gesamten Volumina V und Entropien H bevorzugt; alle Resultate werden aber für die spezifischen Größen v und η gültig, wenn man nur in ihnen $M = 1$ setzt.

IV. Abschnitt.

Der Carnotsche Kreisprozess für ideale Gase.

---

§ 71. Definition des Carnotschen Kreisprozesses.

Als Kreisprozeß haben wir ganz allgemein eine Zustandsänderung bezeichnet, welche das betrachtete System schließlich in den Anfangszustand zurückführt. Für jeden Kreisprozeß gilt wegen der Gleichung der Energie nach (8) die Beziehung

$$(A)+(\Omega)=0, \tag{88}$$

welche aussagt, daß dessen Resultat die Umwandlung von Wärme in Arbeit oder Arbeit in Wärme ist, insofern dem positiven Betrag der einen (aufgewendeten) Größe der gleiche negative Betrag der anderen (gewonnenen) Größe entspricht.

Kreisprozesse haben eine große praktische Bedeutung, indem die Vorgänge, die sich in einer thermodynamischen Arbeitsmaschine abspielen, zu dieser Art von Prozessen gehören; sie sind auch ein wichtiges Instrument der Theorie geworden, und zahlreiche Gesetze der Thermodynamik sind mit Hilfe derartiger in bestimmter Weise künstlich erfundener Kreisprozesse zum ersten Male abgeleitet worden.

Wie von Zustandsänderungen überhaupt, so sind auch von Kreisprozessen zwei Gattungen zu unterscheiden, jenachdem die passierten Zustände (merklich) Gleichgewichtszustände sind, sich also in der Vp-Ebene wiedergeben lassen, oder nicht. Unter den ersteren, die wir zunächst allein betrachten, nimmt eine ausgezeichnete Stellung der von Carnot*) erdachte und nach ihm benannte Kreisprozeß ein, der

---

*) Carnot, l. c.

sich in der Vp-Ebene als ein Kurvenviereck zwischen zwei Isothermen und zwei Isentropen, also in der $H\vartheta$-Ebene als ein Rechteck mit zu den Achsen parallelen Seiten darstellt. Nach der Definition dieser Kurven wird mit einem beliebigen Körper ein solcher Kreisprozeß in der Reihenfolge der Buchstaben *abcda* der Fig. 19 folgendermaßen ausgeführt werden können.

Der Körper wird unter einem Anfangsdruck in Berührung mit einer Wärmequelle von der konstanten Temperatur ϑ_2 gebracht; der Druck wird langsam vermindert,

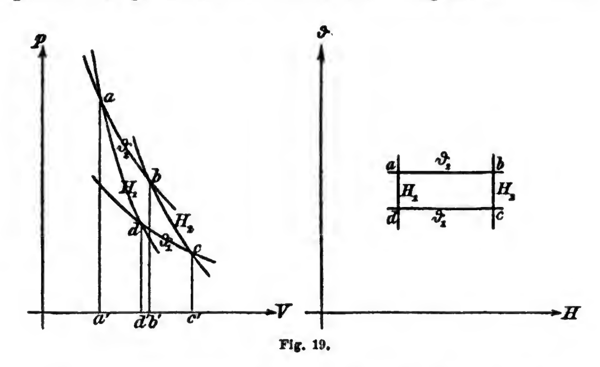


Fig. 19.

so daß der Körper sich ausdehnt, während seine dabei eintretende Temperaturerniedrigung durch die Wirkung des Bades kompensiert wird. Ist der Anfangsdruck p_a, der Enddruck p_b, so wird der Körper den Weg $(a\,b)$ zurücklegen.

Der Körper wird in dem erreichten Zustande mit einer adiathermanen Hülle umgeben und hierauf unter langsam vermindertem Druck weiter ausgedehnt. Ist der Enddruck p_c, so ist damit die Strecke $(b\,c)$ durchmessen.

Dem Druck p_c entspricht eine von ϑ_2 abweichende (niedrigere) Temperatur ϑ_1, die sich aus der Gleichung der Adiabate und aus den Drucken p_b, p_c berechnet. Wir wollen sie als bestimmt ansehen, nunmehr den Körper mit einem Wärmereservoir von dieser neuen, tieferen Temperatur in Berührung bringen und durch langsam gesteigerten Druck

bei der Temperatur ϑ_1 komprimieren, bis der ausgeübte Druck den Wert p_d erreicht, der dem Schnittpunkt d der Isotherme ϑ_1 mit der durch den Punkt a gehenden Adiabate entspricht und der aus den Gleichungen der Isothermen und der Adiabaten zu berechnen ist.

Hier umgeben wir den Körper abermals mit einer adiathermanen Hülle und komprimieren ihn weiter, bis der Anfangszustand a erreicht ist.

§ 72. Arbeits- und Wärmeaufwand bei dem Carnotschen Prozeß mit einem Gas.

Bei einem idealen Gas, auf das wir diese allgemeine Betrachtung nunmehr spezialisieren, können wir, um gewisse Punkte des Vorganges völlig klar zu stellen, die Anordnung so getroffen denken, daß sich dasselbe in einem Cylinder befindet, der mit einem reibungslos beweglichen, belasteten Stempel S abgeschlossen ist (s. Fig. 20). Die Belastung mag aus sehr vielen und sehr kleinen Stücken, Gewichtselementen, δG bestehen und sich auf einem ebenen, von dem Stempel getragenen Teller T befinden. Längs des von dem Teller zurückgelegten Weges mögen sehr viele, dicht übereinander befindliche Stufen oder Etagen angebracht sein, wie ein enges Regal angeordnet; auf ihnen möge eine (nach unten zunehmende) große Zahl von Gewichtselementen δG untergebracht sein.

Die Wandung des Cylinders, wie auch der Stempel, bestehe aus adiathermaner Substanz; der untere Rand der Wandung sei eben abgeschliffen und ruhe auf einer ebenen Platte, die aus einem Streifen a einer adiathermanen Substanz besteht, eingeschlossen von zwei Streifen λ_1 und λ_2 eines Wärmeleiters, die resp. auf den Temperaturen ϑ_1 und ϑ_2 erhalten werden.*) Steht der Cylinder auf a, so ist das Gas thermisch isoliert, steht er auf λ_1 oder λ_2, so ist es in Berührung mit einer Wärmequelle von der Temperatur ϑ_1 oder ϑ_2.

Nun befinde sich der Cylinder über λ_2, das Gas auf der Temperatur ϑ_2 und der Teller T sei mit soviel Gewichtselementen belastet, als dem Druck p_a entspricht, das Vo-

*) Ähnlich bei Carnot l. c.

lumen des Gases sei also das kleinste. Diese Stellung von Stempel und Teller ist in der Figur mit gestrichelten Linien angedeutet. Wir schieben ein δG vom Teller auf die benachbarte Stufe, wozu Arbeit nicht erfordert wird, lassen das Gas sich expandieren, schieben ein zweites, drittes, . . . δG auf die jeweil erreichte Stufe ab, bis der Druck p_b erreicht ist. Nunmehr bringen wir a unter den

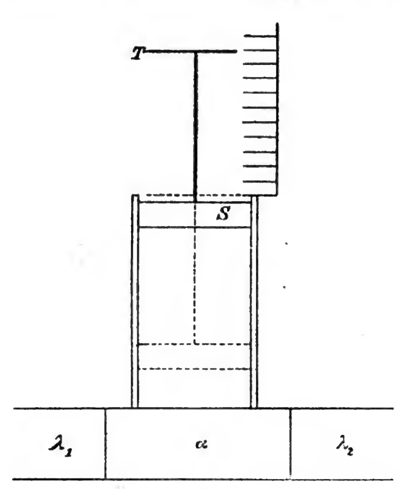


Fig. 20.

Cylinder, isolieren hierdurch das Gas thermisch und fahren mit dem Abschieben der Gewichtselemente fort, bis der Druck auf p_c gesunken und das größte Volumen erreicht ist. Diese Stellung von Stempel und Teller ist in der Figur 20 mit ausgezogenen Linien wiedergegeben.

Durch diesen Prozeß hat das Gas gewisse Gewichte gehoben, damit gewisse Arbeiten geleistet, die bei der Darstellung des Vorganges in der Vp-Ebene in Fig. 19 durch die Flächen $\mathfrak{F}_{ab}$ und $\mathfrak{F}_{bc}$ unterhalb der Kurvenstücke (ab) und (bc) dargestellt werden. Die längs (ab) aufgenommene Wärme ist nach (79) der abgegebenen Arbeit und somit

auch der Fläche $\mathfrak{F}_{ab}$ gleich; die längs (bc) aufgenommene Wärme ist nach der Definition der Adiabate gleich Null. Wir erhalten sonach für die dem Gase zugeführten Beträge von Arbeit und Wärme die Werte

$$(89) \quad A_{ab} = -\mathfrak{F}_{ab}, \ \Omega_{ab} = +\mathfrak{F}_{ab}, \ A_{bc} = -\mathfrak{F}_{bc}, \ \Omega_{bc} = 0.$$

Jetzt bringen wir λ_1 unter den Cylinder, erhalten hierdurch die Temperatur auf ϑ_1 und schieben von der in der Höhe des Tellers T befindlichen Stufe ein δG auf den Teller. Das Gas wird komprimiert, der Teller gelangt in die Höhe einer tieferen Stufe; hier schieben wir ein zweites δG auf den Teller und fahren so fort, bis der Druck p_d erreicht ist. Endlich bringen wir wieder α unter den Cylinder, isolieren damit das Gas thermisch und schieben weiter Gewichte auf den Teller, bis der Anfangsdruck p_a erreicht ist.

Diesen zwei Kompressionen entsprechen nach dem Gesagten die Aufwendungen

$$(90) \quad A_{cd} = +\mathfrak{F}_{cd}, \ \Omega_{cd} = -\mathfrak{F}_{cd}; \ A_{da} = +\mathfrak{F}_{da}, \ \Omega_{da} = 0.$$

Die Summe aller der an dem Gas geleisteten Arbeiten ist nach S. 110 gleich dem Negativen der umlaufenen Fläche $\mathfrak{F}$, d. h.

$$(91) \quad A_{ab} + A_{bc} + A_{cd} + A_{da} = (A) = -\mathfrak{F};$$

es ist also bei dem Prozeß Arbeit gewonnen, somit im Mittel mehr Gewicht gehoben, als wieder herabgesunken, oder der Schwerpunkt aller vorhandenen Gewichte gehoben; zugleich ist die Summe aller zugeführten Wärmen, d. h. hier

$$(92) \quad \Omega_{ab} + \Omega_{bc} = (\Omega) = +\mathfrak{F},$$

die aus λ_2 entnommene Wärmemenge ist größer, als die aus λ_1 zugeführte.

§ 73. Der Wirkungsgrad eines Carnotschen Kreisprozesses.

Wir haben S. 146 bemerkt, daß bei der Führung eines Gases längs einer Isotherme die gesamte aufgenommene Wärme in Arbeit verwandelt wird. Eine Umwandlung von Wärme in Arbeit liegt auch bei dem betrachteten Kreisprozeß vor, indessen von komplizierterem Charakter; hier wird nicht die ganze der höheren, d. h. höher temperierten,

Wärmequelle λ_2 entnommene Wärmemenge in Arbeit umgesetzt, sondern ein Teil wird als Wärme an das tiefere, d. h. tiefer temperierte Wärmereservoir λ_1 wieder abgegeben.

Um die vorliegenden Verhältnisse quantitativ festzustellen, sind die Sätze von S. 145 und S. 146 zur Anwendung zu bringen, nach denen

$$\mathfrak{F}_{bc} = \mathfrak{F}_{da}, \quad \mathfrak{F}_{ab}/\vartheta_2 = \mathfrak{F}_{cd}/\vartheta_1 \tag{93}$$

ist. Nimmt man hinzu, daß

$$\mathfrak{F}_{ab} + \mathfrak{F}_{bc} - \mathfrak{F}_{cd} - \mathfrak{F}_{da} = \mathfrak{F}$$

ist, so ergibt sich, falls man noch

$$\mathfrak{F}_{cd} = \mathfrak{F}', \quad \mathfrak{F}_{bc} = \mathfrak{F}'' \tag{94}$$

schreibt,

$$\begin{gathered} A_{ab} = -(\mathfrak{F}' + \mathfrak{F}), \quad \Omega_{ab} = +(\mathfrak{F}' + \mathfrak{F}), \\ A_{bc} = -\mathfrak{F}'', \quad \Omega_{bc} = 0, \quad A_{cd} = +\mathfrak{F}', \quad \Omega_{cd} = -\mathfrak{F}', \\ A_{da} = +\mathfrak{F}'', \quad \Omega_{da} = 0; \end{gathered} \tag{95}$$

$$\frac{\mathfrak{F}' + \mathfrak{F}}{\vartheta_2} = \frac{\mathfrak{F}'}{\vartheta_1}. \tag{96}$$

Die auf den Adiabaten zugeführten und entnommenen Arbeiten ergänzen sich also zu Null, die bezüglichen Wärmen sind selbst Null; das Ergebnis des Kreisprozesses beruht also durchaus auf den Vorgängen längs der Isothermen, bei denen die Aufwendungen und Gewinne sich wie die betreffenden Temperaturen verhalten.

Bezeichnet man die absoluten Werte der bei den Temperaturen ϑ_1 und ϑ_2 bewegten Wärme- (und Arbeits-) Mengen mit Ω_1 und Ω_2, so nimmt die letzte Formel die Gestalt an

$$\frac{\Omega_1}{\vartheta_1} = \frac{\Omega_2}{\vartheta_2}. \tag{97}$$

Das Verhältnis

$$\frac{\Omega_2 - \Omega_1}{\Omega_2} = \frac{(\Omega)}{\Omega_2} = \nu \tag{98}$$

der umgewandelten zu der aus der oberen Quelle entnommenen Wärmemenge nennt man allgemein den Wirkungsgrad oder den ökonomischen Koeffizienten des Kreisprozesses. Sein Wert für den Carnotschen Prozeß, der mit ν_0 be-

zeichnet werden mag, ergibt sich aus den letzten beiden Formeln zu

$$\nu_0 = \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{\vartheta_2} = 1 - \frac{\vartheta_1}{\vartheta_2}. \tag{99}$$

Der Wirkungsgrad des mit einem idealen Gase durchlaufenen Carnotschen Kreisprozesses hängt also weder von der Gasart, noch von den Parametern der durchlaufenen Adiabaten, sondern allein von den Temperaturen ϑ_1 und ϑ_2 der den Kreisprozeß charakterisierenden Isothermen ab und ist um so größer, je kleiner ϑ_1/ϑ_2.

Man kann die erörterten Verhältnisse von einer neuen Seite beleuchten, indem man die letzte Formel unter Benutzung von (98) und (88) schreibt

$$-(A) = (\Omega) = \frac{\Omega_2}{\vartheta_2}(\vartheta_2 - \vartheta_1). \tag{100}$$

Nach dieser Gleichung hängt die gewonnene Arbeit $-(A)$ von drei Größen ab: von der überhaupt aus einer Quelle entnommenen Wärme Ω_2, von der Temperatur ϑ_2, bei der sie entnommen wird, und von dem Temperaturfall $(\vartheta_2 - \vartheta_1)$, den der nicht in Arbeit umgesetzte Betrag erleidet.

Vergleichen wir diesen Ausdruck mit derjenigen Arbeit Gh, die nach S. 61 die Schwere an dem durch eine Höhe h fallenden Gewicht G eines geeigneten Uhrwerkmechanismus leistet, und die in dem Mechanismus verwertet wird, so liegt es nahe, den Temperaturabfall $(\vartheta_2 - \vartheta_1)$ mit der Fallhöhe h in Parallele zu stellen; tut man dies, so entspricht aber nicht die bei ϑ_2 entnommene Wärme Ω_2 oder die bei ϑ_1 abgegebene Wärme Ω_1 dem fallenden Gewicht, sondern das Verhältnis Ω_2/ϑ_2, welches, wie schon S. 125 erwähnt, Clausius als den Verwandlungswert, und noch anschaulicher Zeuner als das Wärmegewicht von Ω_2 bezeichnet.

Berücksichtigt man, daß die an das untere Reservoir abgegebene Wärmemenge Ω_1 nach dieser Definition das Wärmegewicht Ω_1/ϑ_1 besitzt, und daß zwischen den beiden Gewichten die Gleichung (97) besteht, so erkennt man, daß diese Betrachtungsweise die Analogie mit der Arbeit eines sinkenden Gewichtes sehr vollständig macht. Die Wärme-

mengen sind verschieden, aber das sinkende Wärmegewicht bleibt dasselbe.

Wir bemerken, daß auch die allgemeine Formel

$$(\int)\frac{\bar{d}\Omega}{\vartheta}=0,$$

die für jeden mit einem idealen Gase ausgeführten Kreisprozeß gilt, in der neuen Beleuchtung sich anschaulich darstellt. Zerlegt man das Integral in eine Summe über alle positiven Wärmezufuhren $\bar{d}\Omega_+$ und eine über alle negativen $\bar{d}\Omega_-$ und schreibt demgemäß

$$\int_+\frac{\bar{d}\Omega_+}{\vartheta}=-\int_-\frac{\bar{d}\Omega_-}{\vartheta},$$

so sagt die Formel aus, daß bei jedem Kreisprozeß die Summe der zugeführten Wärmegewichte gleich der Summe der entzogenen ist.

Noch sei erwähnt, daß, wenn eine Wärmemenge Ω_2 in einem Reservoir von der Temperatur ϑ_2 verfügbar und außerdem ein auf der tieferen Temperatur ϑ_1 befindliches Reservoir vorhanden ist, dann die ganze nach (100) aus dem oberen Reservoir durch Kreisprozesse zu gewinnende Arbeit

$$-(A)=\Omega_2\left(1-\frac{\vartheta_1}{\vartheta_2}\right)$$

als die nutzbare Energie des Wärmereservoires bezeichnet wird. —

Bei dem vorstehend untersuchten Kreisprozeß ist die umschlossene Fläche in der Richtung des Uhrzeigers, also negativ umlaufen worden; diesen Richtungssinn wollen wir direkt nennen. Bei direkter Umlaufung ist also das Resultat des Kreisprozesses ein Aufwand von Wärme und ein Gewinn von Arbeit.

Bei positiver, also indirekter Umlaufung bleiben die Formeln (95) mit umgekehrten Vorzeichen der rechten Seiten bestehen; es wird demgemäß aus dem tieferen Wärmereservoir die Wärmemenge Ω_1 entnommen und die größere Menge Ω_2 dem höheren Reservoir zugeführt. Die Vermehrung der Wärmemenge beruht darauf, daß bei dem Prozeß dem Gas ein Quantum Arbeit $(A)=-(\Omega)$ zugeführt wird,

das, in Wärme umgesetzt, ihm bei der höheren Temperatur ϑ_2 entzogen wird.

Das Verhältnis der umgewandelten Arbeit zu der aus der tieferen Quelle entnommenen Wärmemenge

$$\frac{(\Omega)}{\Omega_1} = \nu' \tag{101}$$

stellt auch hier bezüglich der in Wärme umgewandelten Arbeit eine Art von Wirkungsgrad dar; für denselben liefert Gleichung (97), die für die Absolutwerte auch jetzt noch gilt, den Ausdruck

$$\nu_0' = \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{\vartheta_1}. \tag{102}$$

Hieraus folgt, daß ein Transport von Wärme aus dem tieferen zum höheren Reservoir mit Hilfe eines mit einem idealen Gase ausgeführten Kreisprozesses nur unter Aufwand von Arbeit möglich ist. ν_0' und somit der Arbeitsaufwand verschwindet nämlich nur dann, wenn $\vartheta_1 = \vartheta_2$, also eine Temperaturdifferenz überhaupt nicht vorhanden ist.

§ 74. Arbeits- und Kältemaschinen.

Denkt man sich eine Maschine konstruiert, welche mit Hilfe von zwei Wärmereservoiren ein ideales Gas periodisch einen direkten Carnotschen Kreisprozeß durchlaufen läßt, so wird dieselbe dauernd Wärme aus dem höheren Reservoir entnehmen und zum Teil in Arbeit umsetzen, zum Teil unbenutzbar an das tiefere Reservoir abgeben. Bei inversem Gang müßte ihr eine Arbeitsquelle verbunden werden, und unter deren Wirkung würde die Maschine dauernd Wärme aus dem tieferen Reservoir entnehmen und an das höhere abgeben. Wir erhalten hierdurch zwei Idealfälle technisch wichtiger Maschinen; die erstere ist eine Arbeitsmaschine von der Gattung der sogenannten Heißluftmaschinen, die letztere eine Kältemaschine von der Gattung der sogenannten Kaltluftmaschinen.

Ein Eingehen auf die konstruktiven Einzelheiten derartiger Maschinen, auf die Quellen von Energieverlusten und auf die Mittel, dieselben nach Möglichkeit zu reduzieren,

ist naturgemäß in dieser Darstellung nicht möglich. Doch wollen wir bei der ungeheuern Bedeutung des Problemes für die Technik uns mit der Theorie jener Maschinen soweit beschäftigen, daß ihr Gang und ihre Wirkungsweise verständlich wird.

In Bezug auf die Konstruktionsprinzipien ist ein für allemal hervorzuheben, daß es unüberwindliche praktische Schwierigkeiten bietet, ein Gas den ganzen Kreisprozeß in demselben Raume wirklich ausführen zu lassen, wie das nach Carnot in Gedanken möglich ist. Die Forderung, daß die Gefäßwand abwechselnd für Wärme durchlässig und undurchlässig sein soll, ist nicht zu realisieren. Demgemäß läßt die Technik die verschiedenen Teile des Kreisprozesses sich in verschiedenen Räumen abspielen, womit zusammenhängt, daß meistens nicht das gesamte vorhandene Gas arbeitet.

Eine in Annäherung den Carnotschen Prozeß ausführende Maschine ließe sich — wenngleich bezüglich anderer Umstände nicht vorteilhaft — hiernach etwa nach folgendem Schema konstruieren (Fig. 21).

Es sind vier Arbeitscylinder A, B, C, D vorhanden, $A < B < C = D$, deren Stempel durch geeignete Gestänge sämtlich mit derselben, das Schwungrad tragenden Rotationsachse verbunden sind. A und C haben adiathermane Wände, B und D wärmedurchlässige, und zwar ist B mit einem Flüssigkeitsbad von der Temperatur ϑ_2, D mit einem solchen von der Temperatur ϑ_1 umgeben. ϑ_2 sei größer als ϑ_1 und demgemäß sei (für den direkten Kreisprozeß) B als der Heizer, D als der Kühler bezeichnet. A, B, C, D, A sind in der Reihenfolge der Buchstaben durch abschließbare Röhrenleitungen verbunden.

Der Kreisprozeß würde sich dann folgendermaßen abspielen:

Zwischen dem Stempel und dem Boden von A befindet sich ein Gasquantum von der Temperatur ϑ_2; die Stempel in allen anderen Cylindern stehen am Boden, diese Cylinder enthalten kein Gas. Alle Verbindungen sind geschlossen. Diese Position ist in der Figur 21 durch den Buchstaben a bezeichnet. $a - c$ bedeutet, daß eine Stellung von dem Zeitpunkt a bis zu c beibehalten wird.

Die Verbindung AB wird geöffnet, das Gas bei gleichbleibendem Volumen und gleicher Temperatur nach B geschoben; Stellung a'.

Die Verbindung AB wird geschlossen und das Gas in B bei konstanter Temperatur ϑ_2 dilatiert; Stellung b.

Die Verbindung BC wird geöffnet und das Gas bei konstantem Volumen nach C geschoben; Stellung b'.

Die Verbindung BC wird geschlossen und das Gas in C adiabatisch bis auf die Temperatur ϑ_1 dilatiert; Stellung c.

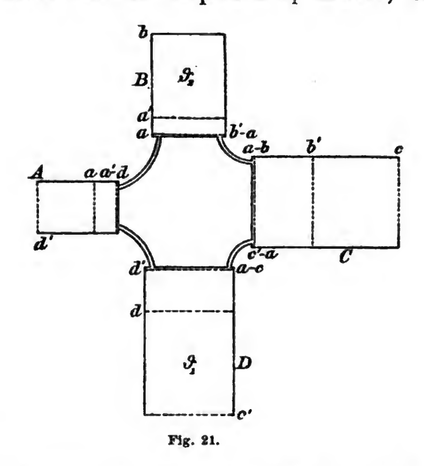


Fig. 21.

Die Verbindung CD wird geöffnet und das Gas bei konstantem Volumen nach D geschoben; Stellung c'.

Die Verbindung CD wird geschlossen und das Gas bei konstanter Temperatur komprimiert; Stellung d.

Die Verbindung DA wird geöffnet und das Gas bei konstantem Volumen nach A geschoben; Stellung d'.

Die Verbindung DA wird geschlossen und das Gas adiabatisch bis auf die Temperatur ϑ_2 komprimiert; Stellung a. Hiermit ist der Kreisprozess geschlossen, bei dem, wenn das Volumen der Röhrenleitungen neben dem der Arbeitscylinder vernachlässigt werden kann, das g a n z e Gas arbeitet.

Der Prozeß ist in letzterem Falle genau der Carnotsche, da die eingeschalteten Veränderungen aa', bb', cc', dd' das Gas ungeändert lassen und somit, weil von Reibung und ähnlichen Nebenwirkungen abgesehen wird, weder Arbeits- noch Wärmeaufwand verlangen. Um auf das im Eingang Gesagte noch einmal zurückzukommen, so wird bei direkter Richtung des Ganges, wie sie vorstehend geschildert ist, von dem Gas Wärme in B aufgenommen, zum Teil in Arbeit umgesetzt, zum Teil in D abgegeben. Bei inverser Richtung des Ganges, wo mit der Maschine eine Arbeitsmaschine verbunden sein muß, welche die nötige Arbeit liefert, wird in D seitens des Gases Wärme aufgenommen, in B abgegeben. Hier wirkt also die Quelle niedrigerer Temperatur als Heizer, die höherer als Kühler.

Auch wenn man die vorstehend beschriebene komplizierte Einrichtung anwenden wollte, würde der Kreisprozeß in Wirklichkeit erheblich von dem Carnotschen abweichen, da weder in den Cylindern B und D die Temperatur des Gases streng konstant gehalten, noch in den Cylindern A und C jeder Wärmeaustausch mit der Wand verhindert werden kann. Zu den hierdurch (wie unten zu zeigen) stets eintretenden Einbußen kommen die an verschiedenen Teilen des Mechanismus durch Reibung bewirkten Energieverluste.

Es ist für die Beurteilung der Arbeitsweise einer Maschine wichtig, diese zwei Arten von störenden Wirkungen gesondert zu beobachten. Hierzu dient ein von J. Watt erfundenes kleines Instrument, der Indikator, der den Verlauf des Druckes als Funktion des Volumens für jeden Arbeitscylinder selbsttätig aufzeichnet. Er besteht im wesentlichen aus einem sehr kleinen, meist mit demjenigen der Maschine kommunizierenden Arbeitscylinder, dessen Stempel von einer Feder niedergedrückt wird und sich dieser entgegen um so mehr hebt, je größer der augenblicklich in dem betreffenden Teil der Maschine herrschende Druck ist. Mit dem Stempel ist ein Schreibstift verbunden, der auf einem durch den Arbeitsstempel der Maschine bewegten Papierblatt eine Kurve aufzeichnet, deren Abscissen mit den jeweiligen Volumina, deren Ordinaten mit den jeweiligen Drucken proportional sind — natürlich geeignete Ordinatenachsen vorausgesetzt. Nach S. 110 gibt dann das unter der Kurve gelegene Flächenstück Aufschluß über die sog. in-

dizierte Arbeit, d. h. über diejenige, welche der Kreisprozeß leisten könnte, wenn die Verluste zweiter Art fehlten.

Arbeitet das Gas nur in einem Raum, so ist das Diagramm des Indikators eine geschlossene Kurve, deren Fläche unmittelbar die Arbeit eines Umlaufes darstellt. Die Anwendung des S. 151 beschriebenen Carnotschen Verfahrens würde bei Berücksichtigung der nie ganz fehlenden Leitfähigkeit der Cylinderwandung und der Langsamkeit, mit der das Gas die Temperatur des Heizers und Kühlers annimmt, für das Indikatordiagramm eine dem Kurvenviereck *abcda* in Fig. 19[1] eingeschriebene abgerundete Kurve liefern.

§ 75. Rechnerische Verfolgung eines Carnotschen Kreisprozesses.

Wir wollen zum Schluß dieses Abschnittes den direkten Carnotschen Prozeß rechnerisch verfolgen. Gegeben seien (was zwar der Praxis nicht ganz entspricht, aber bequem ist) die Temperaturen ϑ_2 und ϑ_1, daneben Druck und Volumen p_a und V_a im Ausgangszustand a (wo p_a ein Maximum, V_a ein Minimum ist) und das Volumen V_b im Zustand b.

Für die isothermische Dilatation (ab) gilt die Formel

$$p_a V_a = p_b V_b, \tag{103}$$

aus der sich p_b bestimmt. Die adiabatische Dilatation (bc) folgt den Gleichungen

$$\vartheta_2 V_b^{\varkappa-1} = \vartheta_1 V_c^{\varkappa-1}, \quad \frac{\vartheta_2^{\varkappa}}{p_b^{\varkappa-1}} = \frac{\vartheta_1^{\varkappa}}{p_c^{\varkappa-1}}, \tag{104}$$

aus denen sich V_c und p_c berechnen. Für die isothermische Kompression (cd) gilt wiederum die Formel

$$p_c V_c = p_d V_d, \tag{105}$$

die aber für sich allein p_d und V_d nicht bestimmt. Dagegen ist für die adiabatische Kompression (da)

$$\vartheta_2 V_a^{\varkappa-1} = \vartheta_1 V_d^{\varkappa-1}, \quad \frac{\vartheta_2^{\varkappa}}{p_a^{\varkappa-1}} = \frac{\vartheta_1^{\varkappa}}{p_d^{\varkappa-1}}, \tag{106}$$

und dies gestattet, V_d und p_d zu berechnen; Gleichung (105), die durch (104) und (106) auf (103) zurückführbar ist, kann dabei ganz außer Betracht bleiben.

Beiläufig sei bemerkt, daß aus (104) und (106) folgt

(107) $$V_a V_c = V_b V_d, \quad p_a p_c = p_b p_d.$$

Setzt man

(108) $$V_b = u V_a,$$

wo nun u vorgeschrieben ist, so ergibt sich aus (103) bis (106)

(109) $$\begin{gathered} \frac{V_c}{V_a} = u \cdot \left(\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}\right)^{1/(\varkappa - 1)}, \quad \frac{V_d}{V_a} = \left(\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}\right)^{1/(\varkappa - 1)}; \\ \frac{p_a}{p_b} = u, \quad \frac{p_a}{p_c} = u\left(\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}\right)^{\varkappa/(\varkappa - 1)}, \quad \frac{p_a}{p_d} = \left(\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}\right)^{\varkappa/(\varkappa - 1)}. \end{gathered}$$

Ferner erhält man

(110) $$\begin{aligned} A_{ab} &= -\Omega_{ab} = -\int_{(ab)} p\,dV = -p_a V_a \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right), \\ A_{bc} &= -\int_{(bc)} p\,dV = -p_b V_b^{\varkappa} \int_{(bc)} \frac{dV}{V^{\varkappa}} \\ &= \frac{p_b V_b^{\varkappa}}{\varkappa - 1}\left(\frac{1}{V_b^{\varkappa - 1}} - \frac{1}{V_c^{\varkappa - 1}}\right), \\ A_{cd} &= -\Omega_{cd} = -\int_{(cd)} p\,dV = +p_d V_d \ln\left(\frac{V_c}{V_d}\right), \\ A_{da} &= -\int_{(da)} p\,dV = -p_d V_d^{\varkappa} \int_{(da)} \frac{dV}{V^{\varkappa}} \\ &= -\frac{p_d V_d^{\varkappa}}{\varkappa - 1}\left(\frac{1}{V_a^{\varkappa - 1}} - \frac{1}{V_d^{\varkappa - 1}}\right), \end{aligned}$$

und bei Benutzung der obigen Werte (109) auch

(111) $$\begin{aligned} A_{ab} &= -\Omega_{ab} = -p_a V_a \ln(u), \\ A_{bc} &= \frac{p_a V_a}{\varkappa - 1} \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{\vartheta_2}, \quad \Omega_{bc} = 0, \\ A_{cd} &= -\Omega_{cd} = +p_a V_a \frac{\vartheta_1}{\vartheta_2} \ln(u), \\ A_{da} &= -\frac{p_a V_a}{\varkappa - 1} \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{\vartheta_2}, \quad \Omega_{da} = 0. \end{aligned}$$

Hieraus folgt schließlich

$$(112) \qquad -(A) = +(\Omega) = \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{\vartheta_2} p_a V_a \ln(u);$$

womit nun alle interessierenden Größen in den gegebenen ausgedrückt sind.

Nehmen wir, um ein einfaches numerisches Beispiel durchzurechnen,

$$\vartheta_1 = 273, \ \vartheta_2 = \tfrac{3}{2}\vartheta_1,$$

(was also Temperaturbädern von 0° und 136,5° Celsius entspricht) und somit $\nu_0 = \frac{1}{3}$, ferner

$$u = V_b / V_a = 3, \ \varkappa = 1{,}40,$$

so erhalten wir zunächst

$$V_c = 8{,}28 . V_a, \ \ V_d = 2{,}76 . V_a,$$

$$p_b = 0{,}333 . p_a, \ p_c = 0{,}081 . p_a, \ p_d = 0{,}242 . p_a;$$

der isothermischen Dilatation auf das dreifache Volumen und den dritten Teil des Druckes entspricht also eine adiabatische auf das (rund) achtfache Volumen und den zwölften Teil des Druckes.

Es werden dann weiter, wenn wir in technischen Einheiten rechnen, die Arbeiten und Wärmemengen A' und Ω' pro Atmosphäre (= 10000 kg pro m²) Anfangsdruck und pro Kubikmeter Anfangsvolumen

$$-A'_{ab} = +\Omega'_{ab} = 11\,000 \text{ kgm}, \ A'_{cd} = -\Omega'_{cd} = 7340 \text{ kgm},$$

$$A'_{bc} = -A'_{da} = 9\,150 \text{ kgm},$$

$$-(A) = (\Omega) = 3\,660 \text{ kgm}.$$

Um die Wärmemengen in kalorischem Maße auszudrücken, hat man die obigen Zahlen mit 427 kgm zu dividieren. Es würde so resultieren

$$W'_{ab} = 25{,}8 \text{ Kal}, \ -W'_{cd} = 17 \text{ Kal}.$$

Speziell für ein Anfangsvolumen von 1/40 m³, dem ein größtes beanspruchtes Volumen von rund 1/5 m³ entsprechen würde, und für einen Anfangsdruck von 4 Atmosphären, aus dem ein Druckminimum von 1/3 Atmosphäre folgen würde, ergeben sich die zehnten Teile der Zahlen A' und Ω' für die A und Ω selbst.

Da eine Pferdestärke durch eine Leistung von 75 kgm pro Sek. definiert ist, so würde die Maschine theoretisch, d. h. ohne Rücksicht auf Reibungsverluste und durch Leitung entzogene Wärme ca. 5 Pferdestärken liefern, wenn der Kreisprozeß in einer Sekunde absolviert wäre. Zu dieser verhältnismäßig geringen Leistung würde ein Expansionscylinder C von recht beträchtlichen Dimensionen erforderlich sein.

Bei dem inversen Kreisprozeß gelten, wie schon S. 157 bemerkt, alle Ausdrücke für die Aufwendungen an Arbeit und Wärme mit entgegengesetzten Vorzeichen, wie bei dem direkten. So würde denn bei den zuletzt angenommenen Dimensionen und Zeiten eine fünfpferdige Maschine zum Betrieb einer nach dem erörterten Prinzip konstruierten Kältemaschine (natürlich ohne alle Rücksicht auf Reibung und Wärmeverlust) erforderlich sein. Durch dieselbe würde dem tieferen Wärmereservoir in der Sekunde 1,7 Kal., also in der Stunde 6100 Kal. entzogen werden. Da wir die Temperatur des tieferen Reservoirs auf 0° Celsius angenommen haben, so werden wir die Maschine sofort als Eismaschine auffassen können, wenn wir das kältere Flüssigkeitsbad von Wasser gebildet denken. Rechnen wir die Schmelzwärme des Eises rund gleich 80, so ergibt die obige Zahl eine stündliche Eisproduktion von 77 kg, oder von rund 15 kg pro Pferdestärke.

Es mag bemerkt werden, daß bei einer solchen Verwendung der Maschine der in (101) definierte Wirkungsgrad $\nu' = (\Omega)/\Omega_1$ mit nichten ein Maß für die Zweckmäßigkeit der Konstruktion abgibt. Denn ν' findet sich groß, wenn ein großer Arbeitsaufwand eine kleine Wärmeentziehung aus dem tieferen Wärmereservoir bewirkt, und die Maschine wirkt vorteilhaft, wenn das Umgekehrte stattfindet. Daher wird man hier als Wirkungsgrad eher das reziproke Verhältnis

$$\mu = \frac{1}{\nu'} = \frac{\Omega_1}{(\Omega)}$$

zu betrachten haben.

V. Abschnitt.

Allgemeine Kreisprozesse für ideale Gase.

§ 76. Der Carnotsche Kreisprozeß hat von allen den größten Wirkungsgrad.

Wir wenden uns nunmehr zu der Betrachtung allgemeinerer von idealen Gasen durchlaufener Kreisprozesse, die indessen wieder nur Gleichgewichtszustände passieren, also in allen ihren Teilen umkehrbar sein sollen. Zunächst wollen wir ihnen noch die eine Beschränkung auferlegen, daß die den Prozeß in der Vp-Ebene darstellende geschlossene Kurve an keiner Stelle nach innen eine Adiabate tangiere; bezüglich der Berührung von Isothermen führen wir keine Beschränkung ein.

Wenn wir dann den Kurvenzug (wie in Fig. 22 dargestellt), durch die zwei Isothermen und die zwei Adiabaten einschließen, welche ihn von außen tangieren, und deren Parameter resp. ϑ_1, ϑ_2 und H_1, H_2 sein mögen, so zerfällt er durch die zwei Berührungspunkte a, γ mit den Adiabaten in zwei Zweige $(a\beta\gamma)$ und $(\gamma\delta a)$, von denen der eine dauernd von tieferen zu höheren, der andere dauernd von höheren zu tieferen Werten der Entropie fortschreitet. Wegen $\bar{d}\Omega = \vartheta dH$ ist hiernach (bei der vorausgesetzten direkten Umlaufung des Kurvenzuges) $\bar{d}\Omega$ auf $(a\beta\gamma)$ überall positiv, auf $(\gamma\delta a)$ überall negativ; auf dem ersteren Zweig wird also dem Gas dauernd Wärme zugeführt, auf dem letzteren dauernd entzogen.

Wenden wir die Gleichung (43)

$$(113) \qquad \oint \frac{\bar{d}\Omega}{\vartheta} = 0$$

auf diesen Kreisprozeß an, so können wir dieselbe schreiben

(114)
$$\int\limits_{(\alpha\beta\gamma)} \frac{\bar{d}\Omega}{\vartheta} = -\int\limits_{(\gamma\delta\alpha)} \frac{\bar{d}\Omega}{\vartheta},$$

wobei die an das Integral gesetzten Buchstaben die Integrationswege andeuten.

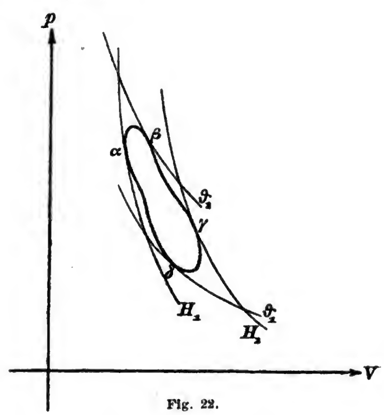


Fig. 22.

Nun ist

auf $(\alpha\beta\gamma)$ $\vartheta < \vartheta_2$,
auf $(\gamma\delta\alpha)$ $\vartheta > \vartheta_1$,

es folgt also aus (114)

$$\frac{1}{\vartheta_2}\int\limits_{(\alpha\beta\gamma)} \bar{d}\,\Omega < -\frac{1}{\vartheta_1}\int\limits_{(\gamma\delta\alpha)} \bar{d}\,\Omega,$$

oder, falls man das links stehende Integral, nämlich den absoluten Betrag der dem Gase überhaupt zugeführten Wärme, mit $\Omega_{\prime\prime}$, das Negative des rechts stehenden Integrals, nämlich den absoluten Betrag der dem Gase überhaupt entzogenen Wärme, mit $\Omega_{\prime}$ bezeichnet,

(115)
$$\frac{\Omega_{\prime\prime}}{\vartheta_2} < \frac{\Omega_{\prime}}{\vartheta_1}.$$

Diese Formel entspricht durchaus (97), insofern dort auch links die zugeführte, rechts die entnommene Wärme steht; aber hier ist ϑ_2 nur die höchste Temperatur, bei der Wärmezufuhr, ϑ_1 die tiefste, bei der Wärmeentziehung stattfindet, während dort alle Wärmezufuhr bei der Temperatur ϑ_2, alle Wärmeentziehung bei ϑ_1 vorgenommen wurde. Mit diesem Unterschied hängt zusammen, daß an Stelle des Gleichheitszeichens dort jetzt das Zeichen $<$ getreten ist.

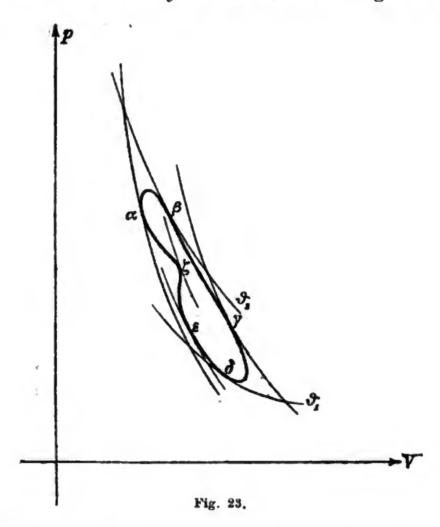


Fig. 23.

Man kann das erhaltene Resultat leicht von der eingeführten beschränkenden Voraussetzung befreien, daß die Kurve des Kreisprozesses innen von keiner Adiabate tangiert werden sollte. Hat der Kurvenzug die in Fig. 23 dargestellte Form, wird er also in $\alpha, \gamma, \varepsilon, \zeta$ von Adiabaten tangiert, so geht bei direkter (negativer) Umlaufung das Gas außer auf der Strecke $(\alpha\beta\gamma)$ auch noch auf $(\varepsilon\zeta)$ von kleineren zu größeren Entropiewerten, und auf $(\gamma\delta\varepsilon)$ und $(\zeta\alpha)$ von größeren zu kleineren; es nimmt also auf den ersteren Wegen Wärme auf und gibt auf den letzteren Wärme ab.

Man hat dann das Integral (113) in folgender Weise zu zerlegen

$$\int\limits_{(\alpha\beta\gamma)}\frac{\bar{d}\Omega}{\vartheta}+\int\limits_{(\varepsilon\zeta)}\frac{\bar{d}\Omega}{\vartheta}=-\int\limits_{(\gamma\delta\varepsilon)}\frac{\bar{d}\Omega}{\vartheta}-\int\limits_{(\zeta\alpha)}\frac{\bar{d}\Omega}{\vartheta},$$

was, wie oben, führt zu

$$\frac{1}{\vartheta_2}\left(\int\limits_{(\alpha\beta\gamma)}\bar{d}\Omega+\int\limits_{(\varepsilon\zeta)}\bar{d}\Omega\right)<-\frac{1}{\vartheta_1}\left(\int\limits_{(\gamma\delta\varepsilon)}\bar{d}\Omega+\int\limits_{(\zeta\alpha)}\bar{d}\Omega\right).$$

Faßt man wieder alle zugeführte Wärme in $\Omega_{\prime\prime}$, alle (absolut gezählte) entnommene in $\Omega_{\prime}$ zusammen, so gelangt man zu der Formel

$$\frac{\Omega_{\prime\prime}}{\vartheta_2}<\frac{\Omega_{\prime}}{\vartheta_1}$$

zurück.

Schreibt man dieselbe

$$\frac{\vartheta_1}{\vartheta_2}<\frac{\Omega_{\prime}}{\Omega_{\prime\prime}}$$

und berücksichtigt, daß $\Omega_{\prime\prime}-\Omega_{\prime}$ mit $(\int)\bar{d}\Omega=(\Omega)$ identisch ist, und $(\Omega)/\Omega_{\prime\prime}$ als das Verhältnis der umgesetzten zu der gesamten aufgenommenen Wärmemenge S. 155 gleich dem Wirkungsgrad ν des Kreisprozesses gesetzt ist, so erhält man

$$\nu<\frac{\vartheta_2-\vartheta_1}{\vartheta_2}. \tag{116}$$

Die Vergleichung dieser Formel mit (99) ergibt

$$\nu<\nu_0 \tag{117}$$

und somit den Satz,*) daß **unter allen zwischen denselben Isothermen verlaufenden Kreisprozessen idealer Gase der Carnotsche den größten Wirkungsgrad besitzt.**

Man kann dies Resultat im Anschluß an die Bemerkung von S. 156 plausibel machen, wenn man die von der Kurve des Kreisprozesses umschlossene Fläche durch eine Schar von Adiabaten in unendlich schmale Flächenstreifen zerlegt und ihnen entsprechend den Kurvenzug derartig in

*) C. Neumann, Vorl. über d. math. Theorie d. Wärme, Leipzig, 1875, S. 74.

eine aus Elementen von Isothermen und Adiabaten bestehende Zickzacklinie umwandelt, daß jeder dieser Streifen von zwei Adiabaten und von zwei Isothermen begrenzt wird (Fig. 24). Dann ist die Wärmeaufnahme, die Wärmeabgabe und die Arbeitsleistung des Gases bei dem ursprünglichen Kreisprozeß dieselbe, als wenn das Gas nach einander (oder verschiedene gleiche Gasmengen gleichzeitig) alle jene elementaren Kreisprozesse ausführen würde. Einem beliebigen von den letzteren mögen die Grenztemperaturen $\vartheta_{\prime\prime}$ und $\vartheta_{\prime}$ und eine Wärmeaufnahme $\bar{d}\Omega_{\prime\prime}$ entsprechen, somit nach (100) ein Anteil an der gewonnenen Arbeit

$$-(\bar{d}A) = \frac{\bar{d}\Omega_{\prime\prime}}{\vartheta_{\prime\prime}}(\vartheta_{\prime\prime} - \vartheta_{\prime}) = \bar{d}\Omega_{\prime\prime}\left(1 - \frac{\vartheta_{\prime}}{\vartheta_{\prime\prime}}\right).$$

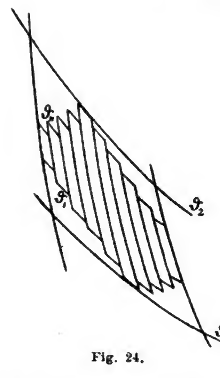


Fig. 24.

Wären alle Grenztemperaturen den extremen bei dem Prozeß vorkommenden gleich, d. h., wäre der Gesamtprozeß ein Carnotscher, so würde an Stelle dieses Betrages

$$\bar{d}\Omega_{\prime\prime}\left(1 - \frac{\vartheta_1}{\vartheta_2}\right)$$

treten, was wegen $\vartheta_1/\vartheta_2 < \vartheta_{\prime}/\vartheta_{\prime\prime}$ stets größer ist, als der faktische Wert.

Bei dem beliebigen Kreisprozeß werden also zwar die zugeführten Wärmemengen zum Teil mit einem größeren Gewicht wirksam, aber der Temperaturfall ist dabei stets so verkleinert, daß das Resultat des Prozesses doch jederzeit ungünstiger wird.

§ 77. Kreisprozesse zwischen zwei Paaren von Polytropen.

Praktisch und theoretisch bedeutungsvolle Beispiele von allgemeineren Kreisprozessen idealer Gase sind solche, die zwischen zwei Polytropenpaaren verschiedener Ordnungszahlen m und n, beide meist > 1, verlaufen.*) Indem wir die all-

*) Zeuner, l. c.

gemeine Formel (75) für die längs des Abschnittes einer Polytrope aufzuwendende Wärme wiederholt anwenden, erhalten wir

$$A_{ab} = M(\gamma_v - \gamma_n)(\vartheta_b - \vartheta_a),$$
$$A_{bc} = M(\gamma_v - \gamma_m)(\vartheta_c - \vartheta_b),$$
$$A_{cd} = M(\gamma_v - \gamma_n)(\vartheta_d - \vartheta_c),$$
$$A_{da} = M(\gamma_v - \gamma_m)(\vartheta_a - \vartheta_d),$$

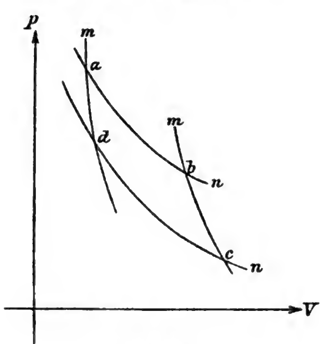


Fig. 25.

(118)
$$\Omega_{ab} = M\gamma_n(\vartheta_b - \vartheta_a),$$
$$\Omega_{bc} = M\gamma_m(\vartheta_c - \vartheta_b),$$
$$\Omega_{cd} = M\gamma_n(\vartheta_d - \vartheta_c),$$
$$\Omega_{da} = M\gamma_m(\vartheta_a - \vartheta_d),$$

und somit

(119) $$(\Omega) = -(A) = M(\gamma_n - \gamma_m)(\vartheta_b - \vartheta_a + \vartheta_d - \vartheta_c).$$

Ferner ergibt Gleichung (113)

$$\gamma_n \int\limits_{(ab)} \frac{d\vartheta}{\vartheta} + \gamma_m \int\limits_{(bc)} \frac{d\vartheta}{\vartheta} + \gamma_n \int\limits_{(cd)} \frac{d\vartheta}{\vartheta} + \gamma_m \int\limits_{(da)} \frac{d\vartheta}{\vartheta} = 0,$$

d. h.

$$(\gamma_n - \gamma_m) \ln\left(\frac{\vartheta_b \vartheta_d}{\vartheta_a \vartheta_c}\right) = 0,$$

woraus, da nach der Annahme $\gamma_n \gtrless \gamma_m$ ist,

(120) $$\vartheta_b \vartheta_d = \vartheta_a \vartheta_c$$

folgt.

Da die Gleichungen der Polytropen liefern

$$p_a V_a^n = p_b V_b^n, \quad p_c V_c^n = p_d V_d^n,$$

$$p_b V_b^m = p_c V_c^m, \quad p_d V_d^m = p_a V_a^m,$$

und da hieraus folgt

$$\vartheta_a V_a^{n-1} = \vartheta_b V_b^{n-1}, \ldots$$

resp.

$$\frac{\vartheta_a^n}{p_a^{n-1}} = \frac{\vartheta_b^n}{p_b^{n-1}}, \ldots$$

so gilt neben (120) auch

(121) $$V_b V_d = V_a V_c, \quad p_b p_d = p_a p_c.$$

Eliminiert man mit Hilfe von (120) ϑ_c aus (119), so ergibt sich

(122) $$(\Omega) = -(A) = M(\gamma_n - \gamma_m) \frac{(\vartheta_b - \vartheta_a)(\vartheta_a - \vartheta_d)}{\vartheta_a}.$$

Denkt man ϑ_b und ϑ_d vorgeschrieben und ϑ_a verfügbar, so nimmt (Ω) seinen größten Wert an für

(123) $$\vartheta_a^2 = \vartheta_b \vartheta_d,$$

d. h. nach (120) für $\vartheta_a = \vartheta_c$, während $\vartheta_b \gtrless \vartheta_a$, $\vartheta_d \lessgtr \vartheta_a$.

Bei vorgeschriebenen Grenztemperaturen ϑ_b und ϑ_d ist also die in Arbeit umgesetzte Wärme ein Maximum, wenn ϑ_a und ϑ_c beide dem geometrischen Mittel aus ϑ_b und ϑ_d gleich sind.

Hier wird dann

(124) $$(\Omega) = -(A) = M(\gamma_n - \gamma_m)\left(\sqrt{\vartheta_b} - \sqrt{\vartheta_d}\right)^2.$$

Bisher ist über die Ordnungszahlen n und m der Polytropen, bezüglich über das Vorzeichen der spezifischen Wärmen γ_n und γ_m noch keine Festsetzung getroffen. Jetzt wollen wir annehmen, daß $\vartheta_b > \vartheta_d$ und $\gamma_n > 0$, $\gamma_m \leq 0$ ist. Dann sind die längs (ab) und (cd) dem Gase zugeführten Wärmen

positiv; die früher mit $\Omega_{\prime\prime}$ bezeichnete gesamte von ihm aufgenommene Wärme wird

$$\Omega_{\prime\prime} = \Omega_{ab} + \Omega_{bc} = M\left(\gamma_n(\vartheta_b - \vartheta_a) + \gamma_m(\vartheta_c - \vartheta_b)\right)$$

und wegen der allgemeinen Beziehung (120) auch

(125) $$\Omega_{\prime\prime} = \frac{M}{\vartheta_a}\left(\gamma_n \vartheta_a(\vartheta_b - \vartheta_a) + \gamma_m \vartheta_b(\vartheta_d - \vartheta_a)\right).$$

Für den Wirkungsgrad $\nu = (\Omega)/\Omega_{\prime\prime}$ folgt hieraus

(126) $$\nu = \frac{(\gamma_n - \gamma_m)(\vartheta_b - \vartheta_a)(\vartheta_a - \vartheta_d)}{\gamma_n \vartheta_a(\vartheta_b - \vartheta_a) + \gamma_m \vartheta_b(\vartheta_d - \vartheta_a)}.$$

Ist $\vartheta_a^2 = \vartheta_b \vartheta_c$, wie oben eingeführt, so ergibt sich

(127) $$\nu = \frac{\sqrt{\vartheta_b} - \sqrt{\vartheta_d}}{\sqrt{\vartheta_b}};$$

diese Formel enthält die Wurzeln aus den extremen Temperaturen in derselben Verbindung, wie der Ausdruck (99) für den Wirkungsgrad ν_0 des Carnotschen Prozesses diese Temperaturen selbst. Vergleicht man den hier betrachteten Prozeß mit einem Carnotschen zwischen denselben extremen Temperaturen, so ergibt sich das Verhältnis

(128) $$\frac{\nu}{\nu_0} = \frac{\sqrt{\vartheta_b}}{\sqrt{\vartheta_b} + \sqrt{\vartheta_d}}.$$

§ 78. Kreisprozeß zwischen zwei Adiabaten und zwei Isobaren.

Um für die vorstehenden allgemeinen Entwickelungen ein spezielles Beispiel zu geben, behandeln wir zunächst einen Kreisprozeß, der zwischen zwei Adiabaten und zwei Isobaren verläuft. Erstere sind Polytropen mit der Ordnungszahl $m = \varkappa$, letztere solche mit der Ordnungszahl $n = 0$. Dementsprechend ist in den Ausdrücken des vorigen Abschnittes zu setzen

$$\gamma_m = 0, \ \gamma_n = \gamma_p.$$

Ein solcher Kreisprozeß wird in Annäherung von dem Gas in der ältesten überhaupt zur Ausführung gelangten Heiß-

luftmaschine von **Ericsson***), die in vieler Hinsicht typisch ist, durchlaufen (Fig. 26).

Sie enthält zwei Arbeitscylinder A und C von verschiedener Größe, während Heizer B und Kühler D nur zwischen den Cylindern eingeschaltete Röhrensysteme in Flüssigkeitsbädern darstellen; das Volumen dieser Systeme ist so groß gegen das der Cylinder, daß der in ihnen herrschende Druck sich nicht merklich ändert, wenn einer der Cylinder daraus gefüllt oder darein entleert wird. Der in B herrschende Druck sei p_2 (entsprechend der Temperatur ϑ_2), der in D herrschende sei p_1 (entsprechend ϑ_1).

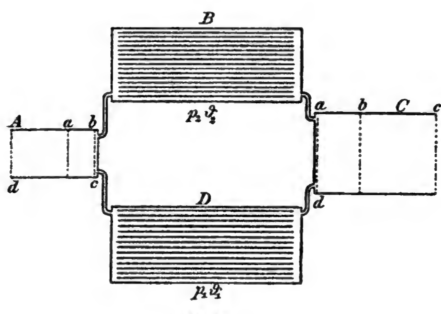


Fig. 26.

Was das Spiel dieser Maschine angeht, so benutzen wir die analoge Darstellung wie auf S. 160 und ziehen außerdem die Darstellung des Kreisprozesses in der Vp- und der $H\vartheta$-Ebene heran.

Wir gehen aus von der Anfangsposition der beiden Stempel, die mit a bezeichnet ist, und bei der sich in A ein gewisses Quantum Gas unter dem Druck p_2 des Heizers und der von ϑ_2 abweichenden Temperatur ϑ_a befindet. Die Verbindung ABC werde geöffnet, das Gas, durch Vorschieben des Stempels bis an die rechte Grenze b aus dem Cylinder A verdrängt und nun in dem Heizer auf die Temperatur ϑ_2 gebracht. Zugleich werde ein gleiches Gas-

*) **Zeuner**, l. c. Bd. 1, S. 358.

quantum von dem Stempel in C bei seiner Bewegung in die Position b angesogen.

Diesem in Fig. 27 durch die Isobare (ab) dargestellten Prozeß entspricht ein Aufwand

(129) $A_{ab} = -M(\gamma_p - \gamma_v)(\vartheta_2 - \vartheta_a), \quad \Omega_{ab} = M\gamma_p(\vartheta_2 - \vartheta_a).$

Nun werde die Verbindung ABC unterbrochen und durch die Bewegung des Stempels in C nach c das Gas adiabatisch auf den Druck p_1 dilatiert; dem entspricht

(130) $$A_{bc} = -M\gamma_v(\vartheta_2 - \vartheta_c), \quad \Omega_{bc} = 0.$$

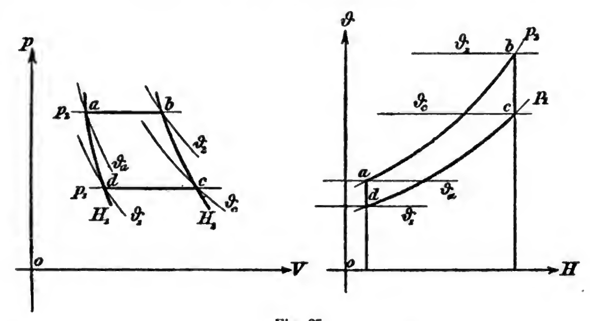


Fig. 27.

Weiter werde die Verbindung CDA geöffnet, das Gas unter isobarischer Abkühlung nach A zurückgebracht, wobei die beiden Stempel in die Stellungen d gehen; hierfür gilt

(131) $A_{cd} = M(\gamma_p - \gamma_v)(\vartheta_c - \vartheta_1), \quad \Omega_{cd} = -M\gamma_p(\vartheta_c - \vartheta_1).$

Endlich werde nach Abschluß von CDA das Gas in A adiabatisch auf p_2 komprimiert, wobei der Stempel auf a geht, und der Ausgangszustand erreicht ist; wir haben hier

(132) $$A_{da} = M\gamma_v(\vartheta_a - \vartheta_1), \quad \Omega_{da} = 0.$$

Dabei ist nach (120) stets $\vartheta_1 \vartheta_2 = \vartheta_a \vartheta_c$.

Bei den festgestellten extremen Temperaturen ϑ_1, ϑ_2 ist nach S. 172 die umgesetzte Wärmemenge ein Maximum, wenn

$$\vartheta_a = \vartheta_c = \sqrt{\vartheta_1 \vartheta_2}$$

ist; wir wollen dies annehmen. Dann stellt Fig. 28 die Gestalt des Kurvenzuges dar.

Als gegeben wollen wir, außer den Extremtemperaturen ϑ_1 und ϑ_2. die Anfangswerte $p_a = p_2$ und V_a ansehen.

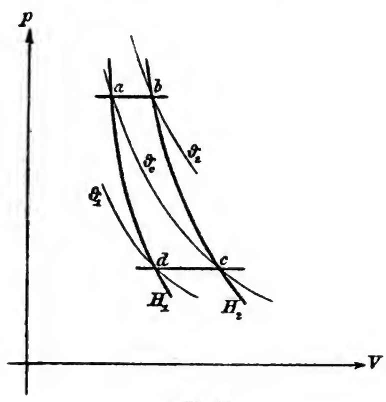


Fig. 28.

Die Gleichungen der Adiabaten (ad), (bc) und der Isobaren (ab), (dc) liefern hier

$$V_b = V_a \left(\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}\right), \quad V_c = V_a \left(\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}\right)^{\frac{\varkappa}{\varkappa - 1}}, \quad V_d = V_a \left(\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}\right)^{\frac{1}{\varkappa - 1}},$$

$$p_1 = p_2 \left(\frac{\vartheta_1}{\vartheta_2}\right)^{\frac{\varkappa}{\varkappa - 1}}.$$

Nimmt man hinzu, daß wegen $B = \gamma_p - \gamma_v$

$$M(\gamma_p - \gamma_v) = \frac{p_2 V_a}{\sqrt{\vartheta_1 \vartheta_2}}, \quad M\gamma_v = \frac{p_2 V_a}{(\varkappa - 1)\sqrt{\vartheta_1 \vartheta_2}},$$

$$M\gamma_p = \frac{p_2 \varkappa V_a}{(\varkappa - 1)\sqrt{\vartheta_1 \vartheta_2}}$$

ist, so resultiert aus (129) bis (132)

$$(133)\quad \begin{aligned} A_{ab} &= -\frac{p_2 V_a (\sqrt{\vartheta_2} - \sqrt{\vartheta_1})}{\sqrt{\vartheta_1}}, \quad \Omega_{ab} = \frac{p_2 \varkappa V_a (\sqrt{\vartheta_2} - \sqrt{\vartheta_1})}{(\varkappa - 1)\sqrt{\vartheta_1}}, \\ A_{bc} &= -\frac{p_2 V_a (\sqrt{\vartheta_2} - \sqrt{\vartheta_1})}{(\varkappa - 1)\sqrt{\vartheta_1}}, \quad \Omega_{bc} = 0, \\ A_{cd} &= +\frac{p_2 V_a (\sqrt{\vartheta_2} - \sqrt{\vartheta_1})}{\sqrt{\vartheta_2}}, \quad \Omega_{cd} = -\frac{p_2 \varkappa V_a (\sqrt{\vartheta_2} - \sqrt{\vartheta_1})}{(\varkappa - 1)\sqrt{\vartheta_2}}, \\ A_{da} &= +\frac{p_2 V_a (\sqrt{\vartheta_2} - \sqrt{\vartheta_1})}{(\varkappa - 1)\sqrt{\vartheta_2}}, \quad \Omega_{da} = 0. \end{aligned}$$

Für die ganze in Arbeit umgesetzte Wärme ergibt sich hieraus

$$(134)\qquad (\Omega) = -(A) = \frac{p_2 \varkappa V_a (\sqrt{\vartheta_2} - \sqrt{\vartheta_1})^2}{(\varkappa - 1)\sqrt{\vartheta_1 \vartheta_2}}.$$

Benutzen wir die Zahlwerte von S. 164, setzen nämlich $\vartheta_1 = 273$, $\vartheta_2 = \frac{3}{2}\vartheta_1$, also ν jetzt nach (127) gleich 0,183, ferner $\varkappa = 1{,}40$, so finden wir p_2 nahe gleich $2p_1$, und die in technischen Einheiten gerechneten Aufwendungen von Wärme und Arbeit pro Atmosphäre Anfangsdruck und pro Kubikmeter Anfangsvolumen in runden Zahlen folgendermaßen:

$$\begin{aligned} A'_{ab} &= -2240 \text{ kgm}, \quad \Omega'_{ab} = +7840 \text{ kgm}, \\ A'_{bc} &= -5600 \text{ kgm}, \quad \Omega'_{bc} = 0, \\ A'_{cd} &= +1830 \text{ kgm}, \quad \Omega'_{cd} = -6410 \text{ kgm}, \\ A'_{da} &= +4580 \text{ kgm}, \quad \Omega'_{da} = 0, \\ (\Omega) &= -(A) = 1430 \text{ kgm}; \end{aligned}$$

bei Einführung kalorischer Einheiten wird

$$W'_{ab} = 18{,}4 \text{ Kal.}, \quad W'_{cd} = -15 \text{ Kal.}$$

Der Unterschied der meisten dieser Zahlen von den mit dem Carnotschen Prozeß zwischen den gleichen Temperaturen erhaltenen ist ganz außerordentlich; die umstehende Fig. 29 veranschaulicht, wie sich die beiden Kurvenzüge zueinander verhalten, insbesondere auch, wie die viel größeren Druckdifferenzen bei dem früheren (Carnotschen) Prozeß $a_0\, b\, c_0\, d\, a_0$ zu stande kommen.

Es ist schon S. 165 bemerkt, daß das Analogon $\nu' = (\Omega)/\Omega_1$ (wo Ω_1 hier mit $-\Omega_{cd}$ identisch ist) zum Wirkungs-

grad des direkten Prozesses $\nu = (\Omega)/\Omega_2$ keineswegs die Güte der Maschine bezeichnet, wenn es sich um Kälteproduktion handelt. Die jetzt betrachtete Anordnung liefert in der Tat bei inversem Gange nahezu 90% der Wärmeentziehung

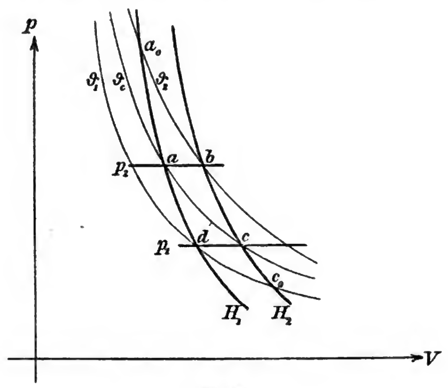


Fig. 29.

des inversen Carnotschen Prozesses bei nur 40% der aufgewandten Arbeit; sie wirkt sonach günstiger, als die für den direkten Gang vorteilhafteste Carnotsche Anordnung.

§ 79. Kreisprozeß zwischen zwei Isothermen und zwei Polytropen.

Abschließend mag noch kurz der Kreisprozeß betrachtet werden, der aus dem Carnotschen entsteht, wenn man nicht die Isothermen, sondern die Adiabaten desselben mit Polytropen von der Ordnungszahl n vertauscht, und zwar wollen wir bei der Diskussion $n > 1$ annehmen.

Nach den Formeln (75), (77) und (80) erhalten wir hier sogleich, da (ab) und (cd) Isothermen, (bc) und (da) Polytropen sind,

$$
(135)\quad
\begin{aligned}
A_{ab} &= -\,\Omega_{ab} = -\,MB\vartheta_2 \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right) \\
&= -\,M(\gamma_p - \gamma_v)\,\vartheta_2 \ln\left(\frac{p_a}{p_b}\right), \\
A_{bc} &= -\,M(\gamma_v - \gamma_n)(\vartheta_2 - \vartheta_1),\ \ \Omega_{bc} = -\,M\gamma_n(\vartheta_2 - \vartheta_1), \\
A_{cd} &= -\,\Omega_{cd} = +\,MB\vartheta_1 \ln\left(\frac{V_c}{V_d}\right) \\
&= M(\gamma_p - \gamma_v)\,\vartheta_1 \ln\left(\frac{p_d}{p_c}\right), \\
A_{da} &= +\,M(\gamma_v - \gamma_n)(\vartheta_2 - \vartheta_1),\ \ \Omega_{da} = +\,M\gamma_n(\vartheta_2 - \vartheta_1).
\end{aligned}
$$

Dabei ist $\vartheta_2 V_a^{n-1} = \vartheta_1 V_d^{n-1}$, $\vartheta_2 V_b^{n-1} = \vartheta_1 V_c^{n-1}$, also $V_a V_c = V_b V_d$. Will man die extremen Volumina V_a, V_c einführen, so ist hiernach

$$
(136)\qquad V_b/V_a = (V_c/V_a)\cdot(\vartheta_1/\vartheta_2)^{1/(n-1)}.
$$

Ferner ist auch

$$
\frac{\vartheta_2^n}{p_a^{n-1}} = \frac{\vartheta_1^n}{p_d^{n-1}},\quad \frac{\vartheta_2^n}{p_b^{n-1}} = \frac{\vartheta_1^n}{p_c^{n-1}},
$$

also $p_a p_c = p_b p_d$, und es wird bei Einführung der extremen Drucke p_a und p_c

$$
(137)\qquad p_a/p_b = (p_a/p_c)\cdot(\vartheta_1/\vartheta_2)^{n/(n-1)}.
$$

Endlich gilt nach (76)

$$
\gamma_p - \gamma_v = (n-1)(\gamma_v - \gamma_n).
$$

Ist $\varkappa > n > 1$, also $\gamma_n < 0$, so findet längs (ab) und längs (bc) Wärmeaufnahme statt; es wird in früherer Bezeichnung $\Omega_{\prime\prime} = \Omega_{ab} + \Omega_{bc}$; fällt n außerhalb dieser Grenzen, so liegt die Wärmeautnahme auf (da) und (ab), es ist $\Omega_{\prime\prime} = \Omega_{da} + \Omega_{ab}$. Der ganze Umsatz ist

$$
(138)\qquad (\Omega) = -(A) = M(\gamma_p - \gamma_v)(\vartheta_2 - \vartheta_1)\ln\left(\frac{p_a}{p_b}\right).
$$

Der Wirkungsgrad ν läßt sich hieraus sogleich angeben. Auf Anordnungen, welche derartige Kreisprozesse realisieren, kann hier nicht eingegangen werden.

§ 80. Über die Kleinheit des Wirkungsgrades der untersuchten Kreisprozesse.

Aus den oben behandelten Beispielen geht hervor, daß die Ausnutzung der dem höheren Wärmereservoir entnommenen Wärmemengen bei den Kraftmaschinen, welche den direkten Kreisprozeß eines idealen Gases benutzen, überaus unvollkommen ist, und daß je nach den Umständen 50 bis 80% ungenutzt an das tiefere Reservoir abgegeben worden. Dazu kommen in Praxis noch die Verluste durch Reibung und Wärmeleitung, so daß der schließliche Gewinn ein Achtel des Aufwandes oft nicht erreicht. Ähnliche Zahlen ergeben sich auch bei den Dampfmaschinen. Es scheint hieraus ein prinzipieller Nachteil der thermodynamischen Arbeitsmaschine anderen, insbesonders Wasserkraftmaschinen gegenüber zu folgen, bei denen unter günstigen Umständen selbst 80 und mehr Prozent der verfügbaren Arbeit gewonnen werden.

Indessen ist mit Recht darauf aufmerksam gemacht worden*), daß hier eine Verschiedenheit der Berechnung der verfügbaren Arbeit resp. des Wirkungsgrades vorliegt.

Wenn bei einer Wasserkraft neben der pro Minute verfügbaren Wassermenge die lokal gegebene Fallhöhe in Rechnung gesetzt wird, so entspricht dies allerdings in gewisser Hinsicht der verfügbaren Wärmemenge und dem gegebenen Temperaturfall in der Thermodynamik. Man kann den Fall in beiden Anordnungen vertiefen und dadurch die verfügbare Arbeit vergrößern, — das eine Mal, indem man das untere Flußbett tiefer legt, das andere Mal, indem man die Temperatur des unteren Reservoirs herabdrückt. Beides findet eine natürliche Grenze: der untere Wasserspiegel läßt sich nicht unter Meeresniveau, die untere Temperatur nicht unter den absoluten Nullpunkt bringen. In den Grenzfällen des Meeresniveaus und des absoluten Nullpunktes ist je das Maximum verfügbarer Arbeit geboten, aber es ist niemals rentabel, diesen Grenzfall zu erreichen.

Bezeichnet man nun mit h_2 die Höhe des oberen, mit h_1 die des unteren Wasserspiegels über dem Meeresniveau, so stellt

*) Zeuner l. c.: Bd. 1, S. 286.

$$\nu_w = \frac{h_2 - h_1}{h_2}$$

das Verhältnis der im wirklichen Falle zur Verwendung kommenden Arbeit zu der im Idealfalle verfügbaren dar. Es ist klar, daß eben dieses Verhältnis durchaus dem beim Carnotschen Prozeß stattfindenden Wirkungsgrad

$$\nu_0 = \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{\vartheta_2}$$

parallel geht. Der absolute Wert von ν_0 ist hiernach ein Maß für die Zweckmäßigkeit des Carnotschen Prozesses nur in demselben Sinne, wie ν_w für eine Wasserkraftmaschine, d. h. nicht in bezug auf irgend eine andere Frage, als auf den Einfluß der Höhen der beiden Niveaus. Sind diese vorgeschrieben, so wird man eine Maschine mit dem Wirkungsgrad ν_0 als relativ vollkommen betrachten und für eine Maschine mit anderem Wirkungsgrad ν bei gleichen Temperaturgrenzen das Verhältnis ν/ν_0 als Maß der Zweckmäßigkeit des benutzten Prozesses ansehen dürfen.

VI. Abschnitt.

Anwendungen der für Gase erhaltenen Resultate auf kosmische Vorgänge.

§ 81. Das indifferente Gleichgewicht in der Erdatmosphäre.

Das Gesetz, nach dem sich innerhalb der Atmosphäre beim Aufsteigen von der Erdoberfläche aus Temperatur und Druck ändern, ist unzweifelhaft lokal stark wechselnd. Man kann aber die Frage nach dem mittleren Zustande stellen, und eine solche läßt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit beantworten, wenn man in Betracht zieht, daß die Erdoberfläche durch die Sonnenstrahlen stärker erhitzt wird, als die darüber liegenden Luftschichten, und daß infolge hiervon vielfache Strömungen entstehen müssen, welche die durch Kontakt erwärmten und hierdurch leichter gewordenen tiefsten Schichten in die Höhe tragen. Denkt man diese Strömungen in einer derartigen Stärke andauernd, daß sie den Zustand der Atmosphäre im wesentlichen bestimmen, so erkennt man, daß ihr schließlicher Erfolg sein wird, diejenige Verteilung von Druck und Temperatur zu bewirken, welche dem Gesetz der Adiabate entspricht.*) In der Tat, jeder aufsteigende Luftstrom wird bei diesem Zustande sich an jeder Stelle von selbst mit der Umgebung im Gleichgewicht befinden, also keine Veranlassung zu einer Änderung geben, während er im anderen Falle einen Einfluß in der Richtung nach diesem definitiven Zustand hin üben wird. Dabei ist

*) Wohl auf W. Thomson zurückgehend; besonders verwertet von A. Ritter in zahlreichen Abhandlungen in Wied. Ann. Bd. 5 bis 16, neuerdings aber mehrfach angefochten.

natürlich immer angenommen, daß die Luftbewegungen mit solcher Langsamkeit stattfinden, daß ihre Geschwindigkeit keine merkliche Einwirkung auf den Druck übt; es kann dabei aber die Geschwindigkeit schon beträchtlich sein.

Den vorstehend charakterisierten Zustand nennt man denjenigen des konvektiven oder des indifferenten Gleichgewichtes in der Atmosphäre; der erste Name weist darauf hin, daß zwar Druck und Temperatur an jeder Stelle konstant sind, daß aber immer neue Gasteilchen an dieselbe gelangen; der zweite erinnert daran, daß die Strömungen das Gleichgewicht nicht stören, sondern umgekehrt fördern.

Um diesen Zustand der Atmosphäre zu untersuchen, stellen wir die Bedingung des Gleichgewichtes für ein von einer vertikalen Cylinderfläche und zwei horizontalen Ebenen begrenztes Volumenelement von der Länge dr im Abstand r vom Erdzentrum auf. Horizontale Kräfte kommen, wenn der Zustand in horizontalen Ebenen konstant ist, nicht in Betracht. Für die vertikalen liefert die Formel (50) bei verschwindender Beschleunigung die Gleichgewichtsbedingung, daß die auf das Volumen Eins bezogene (körperliche) Kraft (S/q) der Änderung des Druckes (dp/ds) gleich sein muß, wobei s mit r zu vertauschen ist.

Nun wirkt hier von körperlichen Kräften die Attraktion der Erde, d. h. die gegen den Wert an der Erdoberfläche $(r = R_e)$ im Verhältnis $(R_e/r)^2$ verminderte Schwere; wir haben sonach also, wenn ϱ die Gasdichte bezeichnet,

(139) $$\frac{g \varrho R_e^2}{r^2} = -\frac{dp}{dr},$$

oder, da $1/\varrho = v$, d. h. gleich dem spezifischen Volumen ist,

(140) $$\frac{g R_e^2 dr}{r^2} = -v dp.$$

Ferner gilt wegen $pv = B\vartheta$ allgemein

$$pdv + vdp = Bd\vartheta$$

oder

$$vdp = Bd\vartheta + \bar{d}a,$$

unter $\bar{d}a$ die der Masseneinheit zugeführte Arbeit verstanden. Längs einer Adiabaten ist aber nach der Energiegleichung $\bar{d}a = d\varepsilon = \gamma_v d\vartheta$, also wird wegen $B = \gamma_p - \gamma_v$

$$v\,dp = (B + \gamma_v)\,d\vartheta = \gamma_p\,d\vartheta\,;$$

Formel (140) liefert daher

$$\text{(141)} \qquad \frac{g R_e^2\,dr}{r^2} = -\,\gamma_p\,d\vartheta,$$

oder nach Integration von der Erdoberfläche ($r = R_e$), wo $\vartheta = \vartheta_0$, $p = p_0$ sein mag, bis in beliebige Höhe ($r = r$)

$$\text{(142)} \qquad g R_e \left(1 - \frac{R_e}{r}\right) = \gamma_p (\vartheta_0 - \vartheta)\,.$$

Hiermit ist die Temperatur als Funktion des Abstandes r bestimmt; das Gesetz des Druckes und des spezifischen Volumens folgt daraus bei Berücksichtigung der für die Adiabate geltenden Beziehungen

$$\text{(143)} \qquad \vartheta^\varkappa / p^{\varkappa - 1} = \vartheta_0^\varkappa / p_0^{\varkappa - 1}, \quad \vartheta\, v^{\varkappa - 1} = \vartheta_0\, v_0^{\varkappa - 1}\,.$$

Die Formel (142) gestattet, wenn die (mittlere) Temperatur an der Erdoberfläche bekannt ist, die **Höhe** der Atmosphäre zu bestimmen, welche dem indifferenten Gleichgewicht entsprechen würde; denn verschwindendem ϑ entspricht nach (143) verschwindender Druck und verschwindende Dichte. Nimmt man für Luft $\gamma_p = 0{,}238 \cdot J$, wobei $J = 4{,}2 \cdot 10^7$, und betrachtet als mittlere Temperatur an der Erdoberfläche $\vartheta_0 = 273$, so erhält man eine Höhe der Erdatmosphäre von rund 28 Kilometern. Eine analoge Rechnung läßt sich für beliebige Weltkörper durchführen.

Setzt man $r = R + h$, wo h die Erhebung über der Erdoberfläche bezeichnet, so findet sich aus (142)

$$\frac{g R_e h}{R_e + h} = \gamma_p (\vartheta_0 - \vartheta)\,;$$

die Temperatur nimmt also in der Nähe der Erdoberfläche nahezu lineär mit der Höhe ab. Der Abfall von 1^0 entspricht einem Anstieg von rund 100 m.

Beiläufig mag bemerkt werden, daß, wenn man obige Formeln in technischen Einheiten berechnen will und also $\gamma_p = c_p \cdot J_t$ setzt, unter J_t nach S. 85 den Wert 427 kgm verstanden, dann links der Faktor g zu beseitigen ist, weil für Kräfte der Übergang zu technischen Einheiten die Division mit g verlangt, wie dies S. 53 ausgeführt ist.

§ 82. Die Differentialgleichung für eine im indifferenten Gleichgewicht befindliche gravitierende Gaskugel.

Die vorstehende Berechnung wird unrichtig, sowie die körperliche Kraft nicht allein von dem festen Weltkörper herrührt, sondern auch seine Atmosphäre wegen der in ihr vereinigten großen Masse sich an der Gravitation in merklicher Stärke beteiligt. Wir wollen nur den Grenzfall etwas näher untersuchen, wo die gesamte in konzentrischen Kugelflächen homogene Masse des Weltkörpers gasförmig ist, weil sich hier besonders interessante Fragen und Resultate bieten.*)

Dabei benutzen wir wieder den Satz aus der Lehre von der Attraktion nach dem Newtonschen Gesetz, daß eine homogene Kugelschicht auf innere Punkte gar nicht, auf äußere wie eine gleiche, im Kugelzentrum vereinigte Masse wirkt. Nach demselben ist also die auf ein Volumenelement der Gaskugel im Zentralabstand r ausgeübte körperliche Kraft gleich der Gravitation eines im Zentrum befindlichen Massenpunktes, in dem die Masse $M_r = 4\pi\int_0^r \varrho_r r_r^2 dr_r$ der ganzen Kugel vom Radius r vereinigt ist, und unsere Gleichung (139) ist zu vertauschen mit

$$(144) \qquad \frac{k M_r \varrho}{r^2} = \frac{4\pi k \varrho}{r^2}\int_0^r \varrho_r r_r^2\, dr_r = -\frac{dp}{dr},$$

unter k die Gravitationskonstante, unter ϱ wieder die Dichte verstanden.

Die Division durch ϱ/r^2 und die Differentiation nach r liefert hieraus

$$(145) \qquad 4\pi k \varrho r^2 = -\frac{d}{dr}\left(\frac{r^2}{\varrho}\frac{dp}{dr}\right).$$

Nun kann man die Gleichung der Adiabaten wegen $v = 1/\varrho$ schreiben

$$(146) \qquad p/\varrho^{\varkappa} = p_0/\varrho_0^{\varkappa},$$

wobei sich p_0 und ϱ_0 jetzt auf das Kugelzentrum beziehen mögen; daraus folgt dann

*) Ritter, Wied. Ann. Bd. 6, S. 135, 1878.

$$\frac{1}{\varrho}\,dp = \frac{\varkappa\, p_0\, \varrho^{\varkappa-2}\, d\varrho}{\varrho_0{}^{\varkappa}} = \frac{\varkappa}{\varkappa-1}\,\frac{p^0}{\varrho_0{}^{\varkappa}}\, d\varrho^{\varkappa-1},$$

und Formel (145) liefert zur Bestimmung von ϱ

$$4\,\pi\, k\, \varrho\, r^2 = -\frac{\varkappa}{\varkappa-1}\,\frac{p^0}{\varrho_0^{\varkappa}}\,\frac{d}{dr}\left(r^2\,\frac{d\varrho^{\varkappa-1}}{dr}\right).$$

Aus (146) folgt aber für die Adiabate ferner

(147) $$\vartheta/\varrho^{\varkappa-1} = \vartheta_0/\varrho_0^{\varkappa-1},$$

wir erhalten deshalb auch

$$4\,\pi\, k\, r^2\, \vartheta^{1/(\varkappa-1)} = -\frac{\varkappa}{\varkappa-1},\ \frac{p_0\, \vartheta_0{}^{(2-\varkappa)/(\varkappa-1)}}{\varrho_0^2}\,\frac{d}{dr}\left(r^2\,\frac{d\vartheta}{dr}\right),$$

wobei noch $p_0/\varrho_0 = B\,\vartheta_0$ ist. Nach einer einfachen Umformung ergibt sich so zur Bestimmung von ϑ

$$\frac{4\,\pi\, k\,(\varkappa-1)\,\varrho_0^2}{p_0\,\varkappa\,\vartheta_0{}^{1/(\varkappa-1)}}\cdot r\,\vartheta^{1/(\varkappa-1)} = -\frac{d^2\,(r\,\vartheta)}{\vartheta_0\, dr^2}.$$

Setzt man kurz

(148) $$\frac{4\,\pi\, k(\varkappa-1)\varrho_0^2}{p_0\,\varkappa} = \Pi^2, \quad \frac{1}{\varkappa-1} = \beta$$

und führt als neue Variable ein

(149) $$\Pi\, r = x,\ \vartheta/\vartheta_0 = y,$$

so gibt dies

(150) $$\frac{d^2\, x\, y}{dx^2} + x\, y^{\beta} = 0,$$

also eine Gleichung, die von spezifischen Konstanten nur noch β enthält.

Wegen des stets positiven x und y sieht man ohne weiteres, daß die Kurve, welche xy als Funktion von x darstellt, stets nach der negativen Seite der Ordinatenachse konkav ist. Ferner erkennt man, daß sie für $x=0$ und für ein gewisses $x=\overline{x}$ (d. h. für die nach § 81 unzweifelhaft im Endlichen liegende äußere Grenze der Kugel) die Abszissenachse treffen muß; denn für $x=0$ ist y nach

seiner Definition gleich Eins und für $x = \bar{x}$ ist $y = 0$, also in beiden Fällen $xy = 0$.

Man kann sich eine noch genauere Vorstellung von dem Verlauf der Funktion xy bilden, wenn man beachtet, daß β in der Wirklichkeit keine große Zahl ist, etwa zwischen 1,5 und 3 liegt, und daß die Gleichung (150) für $\beta = 1$, d. h. die Formel

$$\frac{d^2 xy}{dx^2} + xy = 0,$$

bei den Nebenbedingungen, daß y für $x = 0$ gleich Eins sein und für $x = \bar{x}$ verschwinden soll, das Integral hat

$$yx = \frac{\bar{x}}{\pi} \sin\left(\frac{\pi x}{\bar{x}}\right).$$

Ein ähnliches Gesetz muß also auch das Integral der Gleichung (150) befolgen und wird durch eine Kurve dargestellt sein, die, für $x = 0$ mit einer endlichen Ordinate $y_0 = 1$ und horizontaler Tangente beginnend, erst langsam, dann schneller herabsinkt und für ein endliches $x = \bar{x}$ die Abszissenachse schneidet.

§ 83. Angenäherte Integration der Differentialgleichung.

Die Gleichung (150) läßt sich streng nicht behandeln, aber man kann durch verschiedene Annäherungsverfahren eine Vorstellung über den Verlauf von y gewinnen. Einerseits kann man in kleinen Intervallen $x_h < x < x_{h+1}$ die Funktion y gemäß dem Taylorschen Satz nach Potenzen von $x - x_h$ entwickeln und diese Entwicklungen an einander anschließen. Andererseits kann man, wie wir tun wollen, ein Verfahren benutzen, welches daran anknüpft, daß, wie die obige Überlegung zeigt, y nicht gar zu schnell mit x variirt.

Man kann demgemäß die X-Achse in gleiche (oder abnehmende) Stücke teilen und für jedes von ihnen einen mittleren Wert $\bar{y}_h$ von y derart als Konstante beibehalten, daß, wenn $\bar{y}_h^{\beta-1} = q_h^2$ gesetzt wird, für das Intervall Δ_h von x_h bis x_{h+1} die Gleichung (150) geschrieben wird

$$\frac{d^2 xy_h}{dx^2} + q_h^2 \, xy_h = 0. \tag{151}$$

Dann ist für dieses Intervall das Integral

(152) $$xy_h = a_h \sin(q_h x + b_h),$$

worin a_h, b_h Konstanten bezeichnen, die sich durch den Anschluß an das Intervall $(h+1)$ bestimmen; letzterer fordert, daß in der Grenze $x = x_{h+1}$ sein muß:

(153) $$(xy)_h = (xy)_{h+1} \text{ und } \frac{d(xy)_h}{dx} = \frac{d(xy)_{h+1}}{dx}.$$

Es muß hiernach gelten, wenn wir das Argument der trigonometrischen Funktionen

(154) $$q_h x + b_h = \xi_h$$

setzen und den Wert von ξ_h an der oberen Grenze $(x = x_{h+1})$ seines Intervalles Δ_h durch den Index ^{1}, den an der unteren $(x = x_h)$ durch ^{0} andeuten,

(155) $$a_h \sin \xi_h^1 = a_{h+1} \sin \xi_{h+1}^0,$$

$$a_h q_h \cos \xi_h^1 = a_{h+1} q_{h+1} \cos \xi_{h+1}^0,$$

wobei

$$\xi_h^1 = \xi_h^0 + (x_{h+1} - x_h) q_h.$$

Hieraus folgen zur Bestimmung von ξ_{h+1}^0 und a_{h+1} die Formeln

(156) $$\frac{q_{h+1}}{q_h} \operatorname{tg} \xi_h^1 = \operatorname{tg} \xi_{h+1}^0, \quad a_h^2 \left(\sin^2 \xi_h^1 + \left(\frac{q_h}{q_{h+1}}\right)^2 \cos^2 \xi_h^1\right) = a_{h+1}^2.$$

Den mittleren Wert von xy im nächsten Intervall $(h+1)$ können wir (gleiche Intervalle $x_{h+1} - x_h = \Delta$ vorausgesetzt) in Annäherung für das Argument $x = x_{h+1} + \frac{1}{2}\Delta$, d. h. für

(157) $$\bar{\xi}_{h+1} = \xi_h^0 + \tfrac{3}{2} \Delta q_h$$

stattfindend denken; dann wird nach der Definition von $q_{h+1}^2 = \bar{y}_{h+1}^{\beta-1}$ gelten

(158) $$q_{h+1}^2 = \left(\frac{2 a_h}{x_{h+1} + x_{h+2}}\right)^{\beta - 1} \sin^{\beta-1} \bar{\xi}_{h+1}.$$

Für das erste Intervall $x_1 = 0 < x < x_2$ ist außerdem $y_1^0 = 1$, $(dy/dx)_1^0 = 0$, also $a_1 = 1$, $b_1 = 0$, $q_1 = 1$ und demgemäß

$$xy_1 = \sin x.$$

Hier, wo es sich um rohe Annäherungen handelt, können wir in Rücksicht darauf, daß für die dem Idealzustand nahen Gase $\varkappa$ zwischen 4/3 und 5/3 liegt, $\varkappa = 1{,}5$ also $\beta = 2$ setzen, wodurch Formel (158) sich in

$$(159) \qquad q_{h+1}^{\,2} = \frac{2\,a_h}{x_{h+1} + x_{h+2}} \sin \bar{\xi}_{h+1}$$

verwandelt.

Eine angenäherte Rechnung, bei der die Intervalle von x gleich 0,5 gewählt wurden, hat folgendes Wertsystem ergeben, in dem die y_h sich auf die Grenzen der Intervalle beziehen.

$x = 0$				$y_0 = 1{,}000$
$0 < x < 0{,}5$	$a_1 = 1{,}00,$	$\xi_1^1 = 0{,}495,$	$q_1 = 0{,}990,$	$y_1 = 0{,}955$
$0{,}5 < x < 1$	$a_2 = 1{,}03,$	$\xi_2^1 = 0{,}483,$	$q_2 = 0{,}949,$	$y_2 = 0{,}845$
$1 < x < 1{,}5$	$a_3 = 1{,}07,$	$\xi_3^1 = 1{,}343,$	$q_3 = 0{,}862,$	$y_3 = 0{,}696$
$1{,}5 < x < 2$	$a_4 = 1{,}08,$	$\xi_4^1 = 1{,}690,$	$q_4 = 0{,}755,$	$y_4 = 0{,}536$
$2 < x < 2{,}5$	$a_5 = 1{,}08,$	$\xi_5^1 = 2{,}034,$	$q_5 = 0{,}651,$	$y_5 = 0{,}387$
$2{,}5 < x < 3$	$a_6 = 1{,}13,$	$\xi_6^1 = 2{,}38,$	$q_6 = 0{,}543,$	$y_6 = 0{,}260$
$3 < x < 3{,}5$	$a_7 = 1{,}31,$	$\xi_7^1 = 2{,}71,$	$q_7 = 0{,}425,$	$y_7 = 0{,}155$
$3{,}5 < x < 4$	$a_8 = 1{,}60,$	$\xi_8^1 = 2{,}99,$	$q_8 = 0{,}290,$	$y_8 = 0{,}062$
$4 < x < 4{,}5$	$a_9 = 2{,}30,$	$\xi_9^1 = 3{,}14,$	$q_9 = 0{,}140,$	$y_9 = 0.$

Für den letzten Abschnitt ist die obige Annäherung etwas bedenklich, da auf ihm y prozentual schnell abnimmt. Man benutzt hier besser, daß bei sehr kleinen y die Gleichung (150) sich auf $\frac{d^2\,xy}{dx^2} = 0$ reduziert, also

$$xy = a - bx$$

gesetzt werden kann, wo nun die beiden Konstanten sich durch den Anschluß an das Bereich (8) bestimmen. Dort ist an der Grenze

$$(xy)_8^1 = a_8 \sin \xi_8^1, \quad \left(\frac{d\,(xy)}{dx}\right)_8^1 = a_8 q_8 \cos \xi_8^1;$$

hier folgt

$$(xy)_9^0 = a - 4b, \quad \left(\frac{d\,(xy)}{dx}\right)_9^0 = -\,b.$$

Daraus ergibt sich sogleich

$$a = 2{,}08, \quad b = 0{,}458,$$

was y bei $x = 4{,}53$ verschwinden läßt; der Unterschied gegen den obigen Wert $\bar{x} = 4{,}5$ ist also nur unbedeutend.

Eine Potenzentwickelung für y, wie sie S. 187 erwähnt ist, führt zu Resultaten, die mit den obigen befriedigend übereinstimmen.

§ 84. Folgerungen für Dichte, Druck, Temperatur im Innern der Kugel.

Das Argument der vorstehenden Zusammenstellungen ist $x = \Pi r$, wobei Π aus (148) folgt. In unserem Falle ($\varkappa = 1{,}5$) reduziert sich diese Formel auf

(160) $$\Pi^2 = \frac{4\pi k \varrho_0^2}{3 p_0},$$

oder, wenn man nach S. 97 den Wert der Gravitationskonstante

$$k = g R_e^2 / M_e = 3g / 4\pi R_e \varrho_e$$

einführt, (unter ϱ_e die Erddichte verstanden)

(161) $$\Pi^2 = g \varrho_0^2 / R_e \varrho_e p_0 .$$

Drückt man noch p_0 durch die Höhe h_0 der entsprechenden Quecksilbersäule von der Dichte ϱ_q aus, setzt also $p_0 = h_0 \varrho_q g$, so wird

(162) $$\Pi^2 = \varrho_0^2 / \varrho_e \varrho_q R_e h_0 ;$$

Π stellt sich hierdurch deutlich als eine reziproke Länge dar, wie das nach den Dimensionsverhältnissen in (149) und (150) auch stattfinden mußte.

Der Wert $y = 0$ entspricht verschwindendem ϑ, das zugehörige $x = \bar{x}$ bestimmt sonach den Radius $r = R$ der Gaskugel durch die Beziehung

(163) $$R = \bar{x} / \Pi .$$

Die Masse M der ganzen Gaskugel ist durch

$$M = 4\pi \int_0^R \varrho_r r_r^2 dr,$$

gegeben. Dabei ist ϱ aus (147) durch ϑ ausdrückbar; es ist nämlich

$$\varrho = \varrho_0 \left(\frac{\vartheta}{\vartheta_0}\right)^{1/(\varkappa - 1)} = \varrho_0 y^\beta,$$

somit auch

$$M = 4\pi\varrho_0 \int_0^R r_,^2 y^\beta dr_, = \frac{4\pi\varrho_0}{\Pi^3} \int_0^{\bar{x}} x^2 y^\beta dx,$$

oder, da nach (150) $x^2 y^\beta = -x\frac{d^2xy}{dx^2} = -\frac{d}{dx}\left(x^2\frac{dy}{dx}\right)$ ist,

(164)
$$M = -\frac{4\pi\varrho_0}{\Pi^3}\int_0^{\bar{x}} \frac{d}{dx}\left(x^2\frac{dy}{dx}\right)dx$$
$$= -\frac{4\pi\varrho_0}{\Pi^3}\bar{x}^2\overline{\frac{dy}{dx}}.$$

Nun ist aber $\overline{d(xy)}/dx$ ebenso, wie $\bar{x}$, ein für alle Male angebbar; demgemäß liefert die Kombination der Formeln (163), (164) und (161) das sehr bemerkenswerte Resultat, daß sich aus der Masse und dem Radius einer Gaskugel, die sich im indifferenten Gleichgewicht befindet, sowohl ϱ_0, als Π, damit aber auch zugleich p_0, ϑ_0 und die Verteilung von p, ϱ, ϑ in der ganzen Kugel bestimmen lassen.

In der Tat folgt aus dem Wert (161) für Π^2 bei gegebenem ϱ_0 sogleich p_0, und die Formel $p_0 = B\vartheta_0\varrho_0$ liefert bei für das Gas gegebenem B auch ϑ_0.

In unserem Falle ($\varkappa = 1{,}5$) ist $\bar{x}$ oben zu 4,53 bestimmt; $x^2 dy/dx$ läßt sich für $x = \bar{x}$ daraus berechnen, daß in dem letzten Intervall $xy = a - bx$ war. Denn für $y = 0$ ist

$$\bar{x}^2\overline{\frac{dy}{dx}} = \bar{x}\overline{\frac{dxy}{dx}} = -b\bar{x},$$

und da $b = 0{,}458$ gefunden war, so ergibt sich $\bar{x}^2\overline{dy}/dx = 2{,}07$.

Hieraus folgt gemäß den Formeln (160) bis (164)

(165)
$$R = \frac{4{,}53}{\varrho_0}\sqrt{\frac{3p_0}{4\pi k}} = \frac{4{,}53}{\varrho_0}\sqrt{\frac{\varrho_e p_0 R_e}{g}},$$
$$M = \frac{26{,}2}{\varrho_0^2}\sqrt{\frac{3p_0}{4\pi k}}^{\,3} = \frac{26{,}2}{\varrho_0^2}\sqrt{\frac{\varrho_e p_0 R_e}{g}}^{\,3},$$

und auch

(166) $$\varrho_0 = \frac{3{,}55\,M}{R^3}, \quad p_0 = \frac{Mg^2}{1{,}63\,\varrho_e R^4 R_e}, \quad \vartheta_0 = \frac{Mg}{5{,}8\,\varrho_e R R_e B}.$$

Führt man die mittlere Dichte ϱ_m der Gaskugel durch die Formel $M = \frac{4}{3}\pi\varrho_m R^3$ ein, so erhält man in runden Zahlen

(167) $$\varrho_0 = 15\,\varrho_m, \quad p_0 = \frac{10\,g\varrho_m^2 R^2}{\varrho_e R_e}, \quad \vartheta_0 = \frac{2\,g\varrho_m R^2}{3\,\varrho_e R_e B}.$$

Wir wollen diese Resultate auf eine Gaskugel von der Masse und der (scheinbaren) Größe der Sonne anwenden. Ist es gleich keineswegs wahrscheinlich, daß die Sonne den gemachten Voraussetzungen gemäß als eine im indifferenten Gleichgewicht befindliche Kugel eines überall gleichartigen Gasgemisches betrachtet werden darf, so sind doch die Folgerungen in hohem Grade beachtenswert.

Für die Berechnung benutzen wir wissenschaftliche Einheiten, setzen also

$$R_e = 6{,}38.10^8, \quad R = 7{,}07.10^{10}, \quad \varrho_e = 5{,}6, \quad \varrho_m = 1{,}4, \quad g = 981.$$

Nun ist $B = \gamma_p(\varkappa - 1)/\varkappa = c_p J(\varkappa - 1)/\varkappa$, also, wenn wir $c_p = 0{,}238$ (wie für Luft), $\varkappa = 1{,}5$, $J = 4{,}2.10^7$ nehmen, $B = 0{,}334.10^7$. Hieraus folgt dann gemäß (167)

$$\varrho_0 = 21, \quad p_0 = 2{,}65.10^{10}\ \text{atm}, \quad \vartheta_0 = 3{,}8.10^8.$$

Druck und Temperatur finden sich also für das Zentrum einer Gaskugel von der Masse und Größe der Sonne von ungeheurer Größe; ihr Zusammenwirken bedingt die mäßige Größe der Dichte.

Da nach der Gleichung der Adiabaten

$$\frac{\varrho}{\varrho_0} = \left(\frac{\vartheta}{\vartheta_0}\right)^{1/(\varkappa-1)}, \quad \frac{p}{p_0} = \left(\frac{\vartheta}{\vartheta_0}\right)^{\varkappa/(\varkappa-1)}$$

ist, so gibt der gefundene Verlauf von $y = \vartheta/\vartheta_0$ indirekt

auch den Gang von ϱ/ϱ_0 und p/p_0. In der folgenden Tabelle sind für $\varkappa = 1{,}5$ die entsprechenden Werte zusammengestellt.

x	ϑ/ϑ_0	ϱ/ϱ_0	p/p_0
$x = 0{,}0$	$\vartheta/\vartheta_0 = 1{,}000$	$\varrho/\varrho_0 = 1{,}000$	$p/p_0 = 1{,}000$
0,5	0,955	0,912	0,870
1,0	0,845	0,714	0,603
1,5	0,696	0,484	0,337
2,0	0,536	0,288	0,154
2,5	0,387	0,150	0,058
3,0	0,260	0,068	0,017
3,5	0,155	0,024	0,004
4,0	0,062	0,004	$0{,}000^2$
4,5	0	0	0

Die Temperatur nimmt also bei wachsender Entfernung vom Kugelzentrum am langsamsten, der Druck am schnellsten ab.

§ 85. Thermische und mechanische Energie einer in konzentrischen Schichten homogenen Gaskugel.

Die Energie eines nicht homogenen Gases darf der Summe der Energien seiner Volumenelemente gleich gesetzt werden, so lange die Gravitationswirkung zwischen denselben vernachlässigt werden kann. Ist das Letztere aber, wie bei unserem gegenwärtigen Problem, nicht der Fall, so kommt zu den Gesamtenergien E_0 der Elemente noch das Potential Φ des ganzen Gases auf sich selbst hinzu. Man sieht dies leicht ein, wenn man jedes Massenelement für sich in einer starren aber masselosen Hülle auf seinen definitiven Zustand gebracht und dann alle zu dem System zusammengefügt denkt. Die hierbei gegen die wechselwirkenden Kräfte geleistete Arbeit ist nach S. 66 gleich dem inneren Potential.

Für die Energie E der Masseneinheit eines idealen Gases gilt nach S. 120, falls γ_v als von der Temperatur unabhängig betrachtet wird, der Wert $\gamma_v \vartheta$, wobei eine Integrationskonstante fortgelassen ist. Ebenfalls bis auf eine additive Konstante ist nach S. 101 für eine in konzentrischen Schichten homogene Kugel Φ gleich $-k\int M_r dM_r/r$, wobei M_r die Masse innerhalb der Kugel vom Radius r bezeichnet. Zählen wir die Gesamtenergie von dem Zustand aus, wo die ganze Masse auf den absoluten Nullpunkt ab-

gekühlt und durch einen unendlich großen Raum ausgebreitet ist, so wird dadurch die unbekannte additive Konstante zu Null bestimmt, und wir haben

(168) $$E = E_0 + \Phi,\quad E_0 = \gamma_v \int \vartheta\, dM_r,\quad \Phi = -k\int \frac{M_r\, dM_r}{r},$$

beide Summen über die ganze Gaskugel erstreckt. Da E_0 nur von ϑ abhängt, so kann man es als thermische Energie der mechanischen resp. potentiellen Energie Φ gegenüberstellen.

Nun ist einerseits

$$dM_r = 4\pi\varrho\, r^2 dr,$$

andererseits ist die von der Masse M_r auf die Volumeneinheit an der Stelle von dM_r ausgeübte Kraft $k\varrho M_r/r^2$ nach S. 185 gleich $-dp/dr$. Hiernach kann man schreiben

(169) $$E_0 = 4\pi\gamma_v \int_0^R \varrho\vartheta r^2 dr,\qquad \Phi = 4\pi\int_0^R \frac{dp}{dr} r^3 dr.$$

Weiter ist nach (20) $\varrho\vartheta = p/B = p/(\gamma_p - \gamma_v)$, außerdem

$$\int_0^R r^3 dp = \left. r^3 p \right|_0^R - 3\int_0^R p r^2 dr,$$

wobei das erste Glied verschwindet, weil an der unteren Grenze r, an der oberen p gleich Null ist. Demgemäß findet sich

(170) $$E_0 = \frac{4\pi}{\varkappa - 1}\int_0^R p r^2 dr,\qquad \Phi = -12\pi\int_0^R p r^2 dr,$$

also*)

(171) $$-\Phi = 3(\varkappa - 1) E_0.$$

Bei jeder in konzentrischen Schichten homogenen Gaskugel mit oberflächlich verschwindendem Druck ist das negative innere Potential gleich dem $3(\varkappa - 1)$fachen von der thermischen Energie.

---

*) Ritter, Wied. Ann. Bd. 8, S. 162, 1879.

§ 86. Die Verteilung des Gases in der Kugel folgt dem Gesetz der Polytropen.

Bisher ist über das Gesetz, welches p mit ϑ verbindet, noch keinerlei Annahme gemacht. Jetzt wollen wir die Voraussetzung einführen, daß der Zustand des Gases innerhalb der Kugel nach dem allgemeinen Gesetz einer Polytrope $pv^n =$ Konst. bei $n > 1$ variiert, das, wie wir wissen, für $n = \varkappa$ in dasjenige der Adiabate übergeht. Dann ist auch $p/\vartheta^{n/(n-1)} =$ Konst. und

$$dp = \frac{n}{n-1} \cdot \frac{p d\vartheta}{\vartheta} = \frac{n B \varrho d\vartheta}{n-1}.$$

Weiter gilt, wenn wir den Wert von dp aus (144) entnehmen und den Faktor ϱ beseitigen,

$$-k \frac{M_r dr}{r^2} = \frac{n B d\vartheta}{n-1} = \frac{n \gamma_v (\varkappa - 1)}{n-1} d\vartheta,$$

also wegen $\gamma_n = \gamma_v (n - \varkappa)/(n-1)$

(172) $$-k \frac{M_r dr}{r^2} = n(\gamma_v - \gamma_n) d\vartheta.$$

Nun folgt aus (168)

$$E_0 = \gamma_v \Big| \vartheta M_r \Big|_0^R - \gamma_v \int_0^R M_r d\vartheta,$$

wobei das erste Glied verschwindet, da an der unteren Grenze M_r, an der oberen ϑ gleich Null ist, und bei Einsetzen des aus (172) resultierenden Wertes von $d\vartheta$ wird

$$E_0 = + \frac{\gamma_v k}{n(\gamma_v - \gamma_n)} \int_0^R \frac{M_r^2 dr}{r^2}.$$

Dies läßt sich durch Teile integrieren und liefert dann

$$E_0 = \frac{\gamma_v k}{n(\gamma_v - \gamma_n)} \left\{ - \Big| \frac{M_r^2}{r} \Big|_0^R + 2 \int_0^R \frac{M_r dM_r}{r} \right\}.$$

Das erste Glied verschwindet an der unteren Grenze und gibt an der oberen M^2/R; wir erhalten somit, wenn wir noch den Wert von Φ aus (168) heranziehen,

13*

(173) $$E_0 = -\frac{\gamma_v}{n(\gamma_v - \gamma_n)}\left(\frac{k M^2}{R} + 2\,\Phi\right).$$

Verbindet man dies mit der Formel (171)

$$-\Phi = 3(\varkappa - 1) E_0,$$

so kann man E_0 und Φ in einer neuen Weise ausdrücken; es gilt nämlich unter Berücksichtigung von $\gamma_v(\varkappa - 1) = (n - 1)(\gamma_v - \gamma_n)$

(174) $$\Phi = -\frac{3k(n-1)}{5n-6}\,\frac{M^2}{R}, \quad E_0 = \frac{k(n-1)}{(\varkappa-1)(5n-6)}\,\frac{M^2}{R}.$$

So wie der Zustand des Gases innerhalb der gravitierenden Kugel dem Gesetz einer Polytrope folgt, drückt sich sowohl das innere Potential, als die thermische Energie des Gases einfach durch die Masse und den Radius der Kugel, sowie durch die Ordnungszahl n der Polytrope aus.

§ 87. Anwendung auf den Fall des indifferenten Gleichgewichtes.

In dem speziellen Falle des indifferenten Gleichgewichtes, wo $n = \varkappa$ ist, wird noch einfacher

(175) $$\Phi = -\frac{3k(\varkappa-1)}{5\varkappa-6}\,\frac{M^2}{R}, \quad E_0 = \frac{k}{5\varkappa-6}\,\frac{M^2}{R}.$$

Von Interesse ist die Vergleichung dieses Wertes von Φ mit dem für eine homogene Kugel von gleicher Masse und gleichem Radius geltenden, der sich auf S. 101 findet. Dort steht nur der Faktor 1/5 an Stelle von $(\varkappa-1)/(5\varkappa-6)$; der erstere ist stets kleiner, als der letztere.

Berechnet man Φ und E_0 für die Masseneinheit einer Gaskugel von der Größe und Masse der Sonne unter der Annahme $\varkappa = 1{,}5$, so erhält man

$$\frac{\Phi}{M} = -1{,}91.10^{15}, \quad \frac{E_0}{M} = +1{,}28.10^{15};$$

in Kalorien umgerechnet gibt die erstere Zahl $-0{,}455.10^8$, die letztere $+0.303.10^8$.

Diese Resultate würden die gesamte Energie $E = E^0 + \Phi$ kleiner als Null ergeben, was nach deren Definition un-

möglich ist. Die Ursache des Widerspruchs liegt darin, daß wir der Bequemlichkeit halber die Energie von dem Zustand aus gerechnet haben, wo Φ und E_0 für sich verschwinden. Es tritt hier die schon früher hervorgehobene Schwierigkeit von neuem zu Tage, daß, weil E nur durch die Eigenschaft seines Differentiales definiert ist, ein absoluter Wert von E in vielen Fällen sich gar nicht bezeichnen läßt. Würde man die Arbeitsfähigkeit der Gaskugel dann als erschöpft betrachten, wenn sie zu einem homogenen starren Körper von absolut 0^0 geworden ist, so wäre die in E unbestimmte Konstante nach Formel (136) auf S. 101 gleich $3\,k\,M^2/5\,R_0$ zu setzen, wo R_0 den Radius der starren Kugel bezeichnet, also zu schreiben

$$(176) \qquad E = k\,M^2 \left[\frac{3}{5\,R_0} - \frac{3\,\varkappa - 4}{5\,\varkappa - 6} \cdot \frac{1}{R}\right].$$

Betrachtet man als schließliche Dichte eine, welche die mittlere Dichte der Erde nicht allzusehr übertrifft, so kann man $R_0 = \frac{3}{5}\,R$ setzen und erhält als noch verfügbare spezifische Energie der mit der Sonne in Parallele gesetzten Gaskugel für $\varkappa = 1{,}5$ den Wert $2\,k\,M/3\,R = 1{,}34.10^{15}$, oder in Kalorien umgerechnet $0{,}32.10^8$. —

Schließlich wollen wir noch eine Betrachtung darüber anstellen, wie sich der Zustand der Gaskugel durch Wärmeverlust ändert, falls man die Wärmeabgabe so langsam vor sich gehend denkt, daß das indifferente Gleichgewicht sich immer wieder herstellt.*)

Die Energiegleichung lautet bei fehlender äußerer Arbeit

$$(177) \qquad d(E_0 + \Phi) = \bar{d}\,\Omega,$$

oder bei Benutzung der letzten Formel

$$(178) \qquad \frac{3\,\varkappa - 4}{5\,\varkappa - 6}\,\frac{k\,M^2}{R^2}\,d\,R = \bar{d}\,\Omega\,;$$

bei Wärmeverlust ($\bar{d}\,\Omega < 0$) zieht sich also die Gaskugel zusammen ($d\,R < 0$), falls $3\,\varkappa\,7\,4$. Nimmt man wieder als Beispiel eine Gaskugel von Größe und Masse der Sonne und setzt einen jährlichen Verlust von 1,8 Kalorien pro Masseneinheit, wie er nach S. 99 bei der Sonne stattfindet, voraus, so ergibt

---

*) **Ritter**, Wied. Ann. Bd. 6, S. 138, 1878.

sich für ein Jahr die Änderung des Radius

$$dR = -1{,}8 \cdot \frac{5\varkappa - 6}{3\varkappa - 4} \cdot \frac{R^2 J}{k M}$$

d. h. für $\varkappa = 1{,}5$ und bei Einführung des Wertes von k und J

$$dR = 85.10^2, \text{ also } 85 \text{ m}.$$

Eine solche Zusammenziehung würde ausreichen, um den Betrag der Wärme zu decken, der in einem Jahre ausgegeben wird. Ziehen wir das in (166) für ϑ_0 abgeleitete Gesetz in Betracht, so erkennen wir, daß die Wärmeausgabe keineswegs zu einer Abnahme der Temperatur der Gaskugel führen würde, denn ϑ_0 nimmt mit abnehmendem R zu, und gleiches gilt von ϑ überhaupt.

Eine im indifferenten Gleichgewicht befindliche Gaskugel steigert also durch Wärmeabgabe ihre Temperatur.

Es ist klar, daß diese Betrachtungen eine wichtige Ergänzung der S. 99 u. f. entwickelten Helmholtzschen Theorie der Sonnenwärme enthalten.

III. Kapitel.

Thermodynamik für beliebige zweivariablige Körper, insbesondere solche, die unter allseitig gleichem Druck stehen.

I. Abschnitt.

Die zweite Hauptgleichung.

---

§ 88. Das Prinzip von Clausius.

Die Aufgabe, für einen unter allseitig gleichem Druck stehenden Körper die zu einer Zustandsänderung erforderliche Arbeits- und (mechanisch gemessene) Wärmezuwendung zu bestimmen, war S. 74 resp. 109 in ihrem ersten Teil durch die Formel

(1) $$\partial A = -p\,dV$$

völlig allgemein gelöst; in ihrem zweiten Teile war sie S. 113 bis zu dem Ziele gefördert, daß für reversible Änderungen die Gleichung

(2) $$\partial \Omega = \varphi(H, \vartheta)\,dH$$

geschrieben werden konnte, unter ϑ die absolute Temperatur, unter H den Parameter der Adiabaten verstanden, der mit ϑ zusammen den Anfangszustand bestimmte. Dabei bezeichnete φ eine zunächst noch unbestimmte Funktion von H und ϑ, wie auch ϑ und H unbekannte Funktionen von den Grundvariablen p und V waren.

Die Bestimmung dieser drei Funktionen gelang in dem Fall idealer Gase durch Heranziehen dreier geeigneter empirischer Gesetze, und derselbe Weg würde auch bei jedem anderen Körper zum Ziele führen. Aber so fortschreitend

würde die Theorie sich nicht nur unbehilflich gestalten, es würden auch die Gesetze für verschiedene Körper ziemlich zusammenhangslos erscheinen. Clausius*) hat diese Schwierigkeit beseitigt, indem er zeigte, daß die Funktion $\varphi(H, \vartheta)$ sich aus einem allgemeinen Prinzip ein für allemal bestimmen läßt, ein Schritt, dessen Bedeutung nach dem Gesagten ohne weiteres einleuchtet.

Das von Clausius benutzte Prinzip knüpft an die Erfahrungstatsache an, daß die freie Wärmebewegung zwischen zwei sich berührenden Körpern immer in der Richtung vom wärmeren zum kälteren stattfindet; damit wird verbunden die bei den inversen Kreisprozessen idealer Gase hervorgetretene Eigentümlichkeit, daß Wärme durch Arbeitsaufwand dem anscheinend natürlichen Verlauf entgegen vom kälteren zum wärmeren Körper transportiert werden kann. Auf Grund dieser beiden Tatsachen wird dann die allgemeine Hypothese aufgestellt, die wir zum Zweck der Anwendung so formulieren:

Es ist unmöglich, durch ein beliebiges System von Kreisprozessen, welche nur zwei Wärmereservoire benutzen, Wärme aus dem tieferen Reservoir ohne Arbeitsaufwand in das höhere zu transportieren.

Wir wenden dies Prinzip zunächst auf zwei Körper an, die unter beliebigen mechanischen Einwirkungen stehen, und gehen erst späterhin auf speziellere Fälle über. Beide Körper mögen umkehrbare Carnotsche Kreisprozesse ausführen, d. h. geschlossene Zustandsänderungen, die aus vier Zweigen von der als Isothermen und als Adiabaten charakterisierten Natur bestehen; beide mögen dieselben Wärmereservoire von den Temperaturen ϑ_1 und ϑ_2, wie auch denselben Arbeitsvorrat benutzen. In Bezug auf diese Punkte kann man Anordnungen angewendet denken, wie sie S. 152 u. f. beschrieben sind.

Die auf den einen Körper bezüglichen Größen mögen mit einem Index $'$, die für den anderen geltenden ohne Index geführt werden. Der letztere Körper möge in derselben Zeit seinen Prozeß direkt $n$mal durchlaufen, in welcher der erstere den seinigen invers n'mal vollendet.

*) Clausius, Pogg. Ann. Bd. 79, S. 378 und 500. 1850.

Hierbei wird dem oberen Reservoir entnommen die Wärmemenge $\Omega_2 = n\,\Omega_2 - n'\Omega_2'$, dem unteren zugeführt $\Omega_1 = n\,\Omega_1 - n'\Omega_1'$; die Differenz

$$n(\Omega_2 - \Omega_1) - n'(\Omega_2' - \Omega_1') = n(\Omega) - n'(\Omega'),$$

für die nach der Gleichung der Energie die Beziehung

$$n(\Omega) - n'(\Omega') = -(A)$$

gilt, wird als Arbeit gewonnen.

Nun sagt das Clausiussche Prinzip, daß, wenn keine Arbeit A geleistet wird, Ω_2 und Ω_1 (die hier einander gleich sind) beide positiv sein sollen; es verlangt somit die Gleichungen

(3) $$n(\Omega) - n'(\Omega') = 0\,, \quad n\,\Omega_2 - n'\Omega_2' \geqq 0.$$

Führt man beide Prozesse in der entgegengesetzten Richtung, so ergibt sich analog

(4) $$n'(\Omega') - n(\Omega) = 0\,, \quad n'\Omega_2' - n\,\Omega_2 \geqq 0\,;$$

dabei haben sämtliche Ω dieselbe Größe wie zuvor. Die Gleichungen sind nur vereinbar, wenn gilt

(5) $$n(\Omega) = n'(\Omega')\,, \quad n\,\Omega_2 = n'\,\Omega_2'\,,$$

also

(6) $$(\Omega)/\Omega_2 = (\Omega')/\Omega_2',$$

und wegen der S. 155 erörterten Bedeutung der hier rechts und links stehenden Verhältnisse bei Einführung des Wirkungsgrades der beiden Carnotschen Kreisprozesse auch

(7) $$\nu_0 = \nu_0'.$$

Das auf den ersten Blick einleuchtende Clausiussche Prinzip verliert etwas an seiner Überzeugungskraft, wenn man berücksichtigt, daß die erhaltene Schlußfolgerung nicht etwa einen ohne Arbeitsleistung stattfindenden Wärmestrom von dem höheren zu dem tieferen Reservoir gibt, sondern überhaupt keinen Wärmestrom. Allerdings ist ein solcher, als nicht umkehrbar, hier von vornherein ausgeschlossen, aber damit fällt eben auch eine direkte Beziehung zu der ersten oben erwähnten und so allgemein anerkannten Erfahrungstatsache hinweg.

§ 89. Das Prinzip von W. Thomson und der Carnotsche Satz.

Unter diesen Umständen ist es jedenfalls von Bedeutung, daß man die Endformel (7) auch noch auf Grund eines anderen Prinzips gewinnen kann, das W. Thomson*) (Lord Kelvin) vorgeschlagen hat. Dieses Prinzip kann gleichfalls als eine hypothetische Erweiterung eines auf den Carnotschen Kreisprozeß idealer Gase bezüglichen Gesetzes angesehen werden. Nach letzterem wird bei einem inversen Prozeß zwar aus dem tieferen Wärmereservoir Wärme entnommen, aber sie wird durch den Prozeß nicht in Arbeit umgewandelt — es ist vielmehr zur Entnahme und zur Überführung an das höhere Reservoir Arbeitsaufwand nötig. Demgemäß lautet das Thomsonsche Prinzip in der für die beabsichtigte Anwendung geeignetsten Formulierung:

Es ist unmöglich, durch ein System von Kreisprozessen, welche nur zwei Wärmereservoire benutzen, aus dem tieferen Arbeit zu gewinnen.

Es möge übrigens bemerkt werden, daß in dem Thomsonschen Prinzip ein Grenzfall mit eingeschlossen ist, der als gelegentlich von direkter Anwendbarkeit besonders hervorgehoben werden mag. Das allgemeine Prinzip läßt ein höher temperiertes Wärmereservoir zu, an das in Summe Wärme abgegeben werden kann, aus dem nur bei dem Gesamtprozeß keine Wärme entnommen werden soll. Jener Grenzfall besteht darin, daß die Menge der ihm im ganzen zugeführten Wärme gleich Null ist, daß also Entnahme und Zuführung sich kompensieren. Hier ist das höhere Reservoir wirkungslos, und der Prozeß kann so geregelt gedacht werden, daß das Reservoir überhaupt beseitigt wird.

In diesem Falle würde das Prinzip also lauten: Es ist unmöglich, durch ein System von Kreisprozessen aus nur einem Wärmereservoir Arbeit zu gewinnen.

Man kann das Thomsonsche Prinzip sehr erfolgreich durch eine Erfahrung der Technik stützen. Eine Maschine, welche etwa die praktisch unerschöpflichen Wärmevorräte des Meeres benutzte, um Arbeit zu gewinnen, und die nebenbei

---

*) W. Thomson, Edinb. Trans. T. 20II, S. 261, 1851; Lord Kelvin, Math. and Phys. Pap. Cambridge 1882, T. 1, S. 179.

an ein höher temperiertes Wärmereservoir auch noch Wärme abgäbe, würde offenbar gegenüber den jetzt gebräuchlichen einen ungeheuren Fortschritt bedeuten; sie würde Wärme benutzen, die nichts kostet, und außer der Lieferung von Arbeit eventuell noch die Heizung der Häuser besorgen können. Ein solches Ideal einer Kraftmaschine, ein sogenanntes perpetuum mobile zweiter Art, müßte (so kann man schließen), wenn es möglich wäre, durch die über hundert Jahre dauernden Bemühungen um die Konstruktion einer thermischen Arbeitsmaschine realisiert worden sein. Aber es fehlt das kleinste Anzeichen der Möglichkeit, und dies kann als eine Bestätigung des Thomsonschen Prinzipes betrachtet werden. —

Die Verwendung des neuen Prinzipes ist genau die oben bei dem Clausiusschen gezeigte. Statt der Formeln (3) und (4) treten hier bei der ersten Umlaufsrichtung die Gleichungen

(8) $$n\,\Omega_2 - n'\,\Omega_2' = 0\,, \quad n\,(\Omega) - n'\,(\Omega') \leqq 0,$$

bei der zweiten die Gleichungen

(9) $$n'\,\Omega_2' - n\,\Omega_2 = 0\,, \quad n'(\Omega') - n\,(\Omega) \leqq 0$$

auf, was zu (5) zurückführt. Es gilt sonach auch hier

$$\nu_0 = \nu_0'.$$

Diese jetzt auf zwei Wegen abgeleitete Formel sagt aus: Welcher Art immer die Körper sind, die einen umkehrbaren Carnotschen Kreisprozeß ausführen, stets ist, wenn bei beliebigen Adiabaten die Temperaturen vorgeschrieben sind, der Wirkungsgrad des Prozesses der gleiche.

Der vorstehende Satz ist von Carnot*) aus der Fluidumtheorie der Wärme abgeleitet und in den Worten ausgesprochen worden: „Die bewegende Kraft der Wärme ist unabhängig von den Stoffen, die man benutzt, um sie zu gewinnen; ihre Größe ist allein bestimmt durch die Temperaturen der Körper, zwischen denen sich der Wärmeaustausch in letzter Instanz vollzieht.“

Es mag daran erinnert werden, daß wir über die Art der mechanischen Einwirkungen, denen wir die beiden Körper

*) Carnot l. c.

unterworfen dachten, und somit über Natur und Anzahl der Unabhängigen, welche den Zustand des Körpers bestimmen, keinerlei beschränkende Angaben gemacht haben, sowie daß in der vorstehenden Entwicklung außer dem Clausiusschen oder dem Thomsonschen Prinzip nur noch die Gleichung der Energie benutzt worden ist. Die Gleichung besitzt also einen hohen Grad von Allgemeinheit. Beschränkt ist sie allerdings auf umkehrbare Kreisprozesse. Wir kommen später auf die Frage zurück, ob von der vorstehenden Entwicklung irgend etwas auf nicht umkehrbare Kreisprozesse übertragbar ist.

§ 90. Ableitung der zweiten Hauptgleichung.

Nunmehr nehmen wir an, es handele sich speziell um Körper, deren Zustand durch zwei Variable bestimmt ist, insbesondere um solche homogene und auch homogen temperierte, die unter allseitig gleichem Druck stehen. Der bisher durch den oberen Index ausgezeichnete Körper sei ein ideales Gas; dann ist nach S. 156

$$\nu_0' = \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{\vartheta_2},$$

und wegen $(\Omega) = \Omega_2 - \Omega_1$ nach (6) auch

$$\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}. \tag{10}$$

Rücken wir jetzt die beiden Adiabaten des Kreisprozesses für den willkürlich gewählten Körper einander unendlich nahe, so läßt sich nach (2) schreiben

$$\Omega_2 = \varphi(H, \vartheta_2)\, d\, H, \quad \Omega_1 = \varphi(H, \vartheta_1)\, d\, H;$$

denn Ω_2 bezieht sich auf die Temperatur ϑ_2, Ω_1 auf ϑ_1, und die Differentiale dH sind die gleichen, da die Abschnitte der Isothermen ϑ_2 und ϑ_1 zwischen denselben beiden Adiabaten liegen. Somit liefert (10) die Beziehung

$$\frac{\varphi(H, \vartheta_2)}{\varphi(H, \vartheta_1)} = \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1},$$

woraus folgt, daß φ mit ϑ proportional sein muß, etwa gleich $\vartheta\, \psi(H)$ geschrieben werden kann. Da aber H bisher

einzig dadurch definiert ist, daß $dH = 0$ die Gleichung der Adiabate liefert, so können wir ohne Beschränkung der Allgemeinheit $\psi(H) = 1$ setzen und haben dann für alle umkehrbaren Zustandsänderungen von Körpern, die durch zwei Variable bestimmt sind, die Formel

$$\bar{d}\,\Omega = \vartheta\, d\, H, \tag{11}$$

die man wohl als zweite Hauptgleichung der ersten oder Energiegleichung

$$d\,E = \bar{d}\,A + \bar{d}\,\Omega \tag{12}$$

zuordnet. Die Funktion H führt auch in dem allgemeineren Falle, den wir hier vor uns haben, den Namen der Entropie.

Der Wichtigkeit der Sache wegen mag noch ein anderer in gewisser Hinsicht allgemeinerer Weg zu der zweiten Hauptgleichung angegeben werden, der den fundamentalen Ansatz (2) für den Wert von $\bar{d}\,\Omega$ gar nicht benutzt.*)

Für einen umkehrbaren Carnotschen Kreisprozeß ist nach (10)

$$\frac{\Omega_1}{\vartheta_1} - \frac{\Omega_2}{\vartheta_2} = 0\,,$$

oder wenn die Adiabaten desselben einander unendlich nahe liegen und demgemäß die in Bewegung gesetzten Wärmemengen unendlich kleine sind,

$$\frac{\bar{d}\,\Omega_1}{\vartheta_1} - \frac{\bar{d}\,\Omega_2}{\vartheta_2} = 0\,.$$

Ist der Prozeß ein direkter, so sind $\bar{d}\,\Omega_2, -\bar{d}\,\Omega_1$, ist er ein inverser, so sind $-\bar{d}\,\Omega_2, \bar{d}\,\Omega_1$ die dem Körper zugeführten Wärmemengen; beide Male ist, wenn wir die zugeführten Mengen mit $\bar{d}\,\Omega$ bezeichnen,

$$\mathsf{S}\,\frac{\bar{d}\,\Omega}{\vartheta} = 0,$$

d. h., die Summe der zugeführten Wärmen, eine jede durch die Aufnahmetemperatur dividiert, verschwindet.

Die gleiche Formel läßt sich nun für einen beliebigen Kreisprozeß nachweisen, wenn derselbe (wie in Fig. 24 auf

*) Clausius, Pogg. Ann. Bd. 93, S. 481 1854.

S. 170 angedeutet) durch eine Schar von Adiabaten in Elementarprozesse von der soeben betrachteten Art, bestehend aus zwei einander unendlich nahen Adiabaten und zwei Elementen von Isothermen, zerlegt werden kann. Letzteres ist stets möglich, wenn der Körper, um den es sich handelt, in seinem Zustand durch nur zwei Unabhängige bestimmt ist; im allgemeineren Falle darf man dies nicht ohne weiteres voraussetzen.

Beschränkt man sich aber auf den einfachsten Fall, wo diese Zerlegung jedenfalls ausführbar ist, und berücksichtigt, daß für die beiden, demselben Elementarkreis zugehörigen isothermen Linienelemente die Formel $\mathsf{S}\,\bar{d}\Omega/\vartheta = 0$ gilt, so erhält man durch Summation über alle Elementarkreise

13) $$(\int)\frac{\bar{d}\Omega}{\vartheta} = 0,$$

das Integral über den ganzen gegebenen Kreisprozeß genommen.

Soll aber diese Gleichung für jeden Kreisprozeß gelten, so muß $\bar{d}\Omega/\vartheta$ das vollständige Differential einer einwertigen Funktion der Unabhängigen sein; es muß also gelten, falls wir diese Funktion mit H bezeichnen,

$$\bar{d}\Omega/\vartheta = dH,$$

womit die zweite Hauptgleichung zurückgewonnen ist. —

Wir wiederholen zum Schluß dieser Entwicklung, daß Energie und Entropie nur durch einen Ausdruck für ihre Differentiale definiert und somit nur bis auf eine additive Konstante bestimmt sind. Diese Willkürlichkeit wird beseitigt, wenn man für irgend einen Normalzustand (0) den Wert von E und H (etwa gleich E_0 und H_0) vorschreibt. Für einen beliebigen anderen Zustand (1) erhält man dann die Werte von E und H durch die Formeln

(14) $$E_1 = E_0 + \int_{(01)}(\bar{d}A + \bar{d}\Omega),\qquad H_1 = H_0 + \int_{(01)}\frac{\bar{d}\Omega}{\vartheta};$$

d. h., sie bestimmen sich durch die Summen von Arbeit und Wärme, resp. durch die Summe aller Wärmegewichte, die bei der Überführung aus dem Normalzustand in den untersuchten Zustand dem Körper mitzuteilen sind.

§ 91. Einige Folgerungen für den Verlauf von Adiabaten und Isothermen.

Ehe wir zur Anwendung des gefundenen Resultates auf unser spezielles Problem übergehen, wollen wir daraus noch einige allgemeine Folgerungen ziehen.

Auf S. 108 haben wir für das Verhalten der Adiabaten und Isothermen für Körper, deren Zustand von nur zwei Variabeln abhängt, einige Annahmen gemacht, die, zunächst als Erfahrungstatsachen eingeführt, bewirken sollten, daß jede Zustandsänderung, wie durch V, p, dV, dp, auch durch H, ϑ, dH, $d\vartheta$ bestimmt werden konnte.

Es ist von Interesse, daß mehrere dieser Festsetzungen sich aus dem Thomsonschen Prinzip resp. aus der Gleichung $\bar{d}\Omega = \vartheta dH$ als Folgerungen ergeben.

Zunächst liefert der Ausdruck für $\bar{d}\Omega$ sofort das Resultat, daß jede Isotherme jede Adiabate schneiden muß. Denn durch Zufügung von Wärme bei konstanter Temperatur kann man nach diesem Werte jede beliebige Entropieänderung erzielen.

Ferner ergibt sich, daß zwei Adiabaten einander nicht schneiden können. Denn in diesem Falle könnte man aus den vom Schnittpunkt α ausgehenden Zweigen und einer Isotherme $(\beta\gamma)$ nach Fig. 30 einen Kreisprozeß konstruieren, bei dem Wärme aufgenommen und in Arbeit umgesetzt würde; dies wäre aber ein Widerspruch mit dem Thomsonschen Prinzip. —

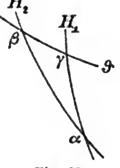


Fig. 30.

Bei diesen Folgerungen ist das Koordinatensystem, auf welches die Kurven bezogen sind, ohne Einfluß. Für das Weitere ist ein derartiges fundamentales (s. S. 111) Paar a und b von Variabeln vorausgesetzt, daß $b \cdot da$ die Arbeit darstellt, z. B. also das System V, p.

Dann gilt weiter, daß keine Adiabate eine Isotherme zwei Mal schneiden kann. Im anderen Falle würde aus einer Adiabate und einer Isotherme gemäß Fig. 31 ein Kreisprozeß zu bilden sein, der der Energiegleichung widersprechen würde; denn bei dem gewählten System von Variabeln stellt die umlaufene Fläche die umgesetzte Arbeit dar, und ihr entspricht keine Wärmeumsetzung, da auf dem

Stück der Isotherme $(\alpha\delta\gamma)$ die Wärmemenge $\vartheta(H_\gamma - H_\alpha)$ aufgenommen wird, die wegen $H_\gamma = H_\alpha$ verschwindet.

Kann eine Adiabate eine Isotherme nicht in zwei Punkten schneiden, so kann sie dieselbe auch nicht berühren; denn eine der betrachteten unendlich benachbarte Adiabate müßte dann zwei Schnittpunkte besitzen.

Ferner ergibt sich auch, daß die Temperatur auf einer Adiabate, die Entropie auf einer Isotherme kein Maximum oder Minimum annehmen kann. Da nämlich diesseits und jenseits eines Maximums oder Minimums dieselben Werte wiederkehren, so verlangt das Auftreten von dergleichen mindestens zwei Schnittpunkte von

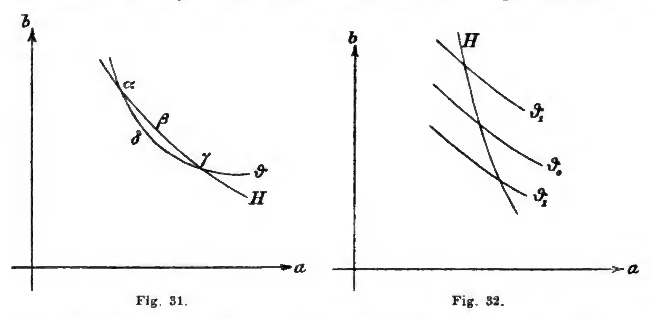


Fig. 31. Fig. 32.

einer Isotherme und einer Adiabate, was nach dem Vorstehenden ausgeschlossen ist.

Man könnte hiergegen geltend machen, daß an sich ein Maximum der Temperatur auf einer Adiabate auch dadurch zustande kommen kann, daß die Temperatur längs einer Kurve der Vp-Ebene ein Maximum oder Minimum ϑ_0 besitzt, und die Adiabate diese Kurve, wie alle benachbarten Isothermen, nur ein Mal schneidet. Aber ein solcher Verlauf widerspricht gleichfalls dem Thomsonschen Prinzip, da hier ein Kreisprozeß zwischen zwei Isothermen derselben Temperatur $(\vartheta = \vartheta_1)$ möglich sein würde, der Arbeit liefert.

Ein Teil der letzten Schlüsse verliert in leicht erkennbarer Weise ihre Gültigkeit, wenn ϑ keine einwertige Funktion von a und b ist. Wir gehen auf diese S. 107 signalisierten Ausnahmefälle hier nicht ein.

II. Abschnitt.

Allgemeine Folgerungen aus den beiden Hauptgleichungen.

---

§ 92. Spezifische Energie und Entropie.

Im Falle der idealen Gase erhielten wir als Folge der Annahme des Boyle-Gay Lussacschen Gesetzes und des Ausschlusses körperlicher Kräfte sowohl Energie als Entropie mit der (homogenen) Masse des Gases proportional; wir haben aber schon S. 126 darauf aufmerksam gemacht, daß dies Verhältnis sich zum Teil ändert, wenn die Gravitation zwischen den Gasteilchen in Rechnung gesetzt wird. Ohne uns auf eine allgemeine Untersuchung dieser Frage einzulassen, können wir auf Grund der definierenden Formeln (14) doch dieses sagen.

Die Energie eines körperlichen Systems ist stets dann gleich der Summe der Energien seiner Volumenelemente, wenn bei der Zusammenfügung der Teile, die zunächst für sich aus dem normalen in den definitiven Zustand gebracht und dann in starre Wände eingeschlossen worden sind, keine Arbeit oder Wärme zuzuführen ist.

Daß eine Wärmezufuhr hierbei erforderlich sei, dürfen wir als ausgeschlossen betrachten. Arbeit ist aber sicher dann erforderlich, wenn zwischen den Volumenelementen körperliche Kräfte, z B. Gravitationswirkungen stattfinden; sie ist dort in Summe gleich dem inneren Potential des vollendeten Systemes. Aber diese Arbeiten sind bei mäßigen Volumina, wie hier nicht näher ausgeführt werden soll, im allgemeinen zu vernachlässigen; indem wir uns weiterhin auf solche Fälle beschränken, dürfen wir daher die Energie

gleich der Summe der Einzelenergien und bei einem homogenen Körper dem Volumen oder der Masse der Körper proportional setzen.

In der Definition (14) der Entropie treten mechanische Größen überhaupt nicht auf. Wenn also, wie oben gesagt, bei der Zusammenfügung der Volumenelemente zum Ganzen keine Wärmezufuhr erfordert wird, so ist jederzeit die Entropie eines Systems gleich der Summe der Entropien seiner Teile, und bei einem homogenen Körper die Entropie dem Volumen oder der Masse des Körpers proportional.

Wir setzem demgemäß weiterhin zunächst

$$V = Mv,\ E = M\varepsilon,\ H = M\eta, \tag{15}$$

wo v, ε, η als spezifische Größen bezeichnet werden können, und führen auch die auf die Masseneinheit bezogenen Zuwendungen an Arbeit und Wärme durch die Formeln ein

$$\bar{d}A = M\bar{d}a,\ \bar{d}\Omega = M\bar{d}\omega. \tag{16}$$

§ 93. Allgemeine Formeln in den Unabhängigen v und p.

Nachdem die Funktion φ in dem Ausdruck (2) für $\bar{d}\Omega$ allgemein bestimmt ist, bleiben in jedem einzelnen Falle nur noch die Gesetze aufzufinden, welche ϑ und η mit p und v verbinden. Indessen sind hierzu nicht zwei vollständige empirische Gesetze von der Art der Zustandsgleichung $\vartheta = F(v, p)$ nötig, weil nach der Energiegleichung die Arbeit $\bar{d}A$ und die Wärme $\bar{d}\Omega$ sich zu einem Differential $d\varepsilon$ verbinden sollen, und hieraus stets eine Bedingung für η folgt. Diese Bedingungen, sowie Formeln für die spezifischen Wärmen, die in Verbindung mit Beobachtungsresultaten zur Bestimmung von ϑ und η, resp. zum vollständigen Ausdruck von $\bar{d}\omega$ führen, sollen nun nachstehend unter Zugrundelegung verschiedener Paare von Variabeln entwickelt werden. Dabei wird immer anzuknüpfen sein an die beiden Formeln

$$d\varepsilon = -p\,dv + \vartheta\,d\eta,\ \ d\omega = \gamma\,d\vartheta = \vartheta\,d\eta, \tag{17}$$

die wir an die Spitze stellen. Wir behalten zunächst das fundamentale Paar Variabeln v und p bei.

a) Unabhängige v und p. Aus (17¹) folgt

$$d\varepsilon = \left(-p + \vartheta\frac{\partial\eta}{\partial v}\right)dv + \vartheta\frac{\partial\eta}{\partial p}\,dp.$$

Die Integrabilitätsbedingung lautet

$$(18)\qquad \frac{\partial\vartheta}{\partial p}\frac{\partial\eta}{\partial v}-\frac{\partial\vartheta}{\partial v}\frac{\partial\eta}{\partial p}=1;$$

sie liefert für η eine partielle Differentialgleichung, wenn ϑ bekannt ist und umgekehrt.

Ferner gibt (17^2)

$$(19)\qquad \gamma=\frac{\vartheta\left(\frac{\partial\eta}{\partial v}dv+\frac{\partial\eta}{\partial p}dp\right)}{\frac{\partial\vartheta}{\partial v}dv+\frac{\partial\vartheta}{dp}dp},$$

$$(20)\qquad \gamma_p=\vartheta\frac{\partial\eta}{\partial v}\Big|\frac{\partial\vartheta}{\partial v},\quad \gamma_v=\vartheta\frac{\partial\eta}{\partial p}\Big|\frac{\partial\vartheta}{\partial p}.$$

Entnimmt man hieraus die Werte von $\partial\eta/\partial v$, $\partial\eta/\partial p$, so erhält man

$$(21)\qquad \bar{d}\omega=\gamma d\vartheta=\vartheta d\eta=\gamma_p\frac{\partial\vartheta}{\partial v}dv+\gamma_v\frac{\partial\vartheta}{\partial p}dp.$$

Außerdem liefert die Kombination von (18) und (20)

$$(22)\qquad \gamma_p-\gamma_v=\vartheta\Big|\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial p}\frac{\partial\vartheta}{\partial v}\right).$$

Um eine Vorstellung davon zu geben, was für Hilfsmittel das vorstehende Formelsystem liefert, wollen wir einen Körper betrachten, der das Boyle-Gay Lussacsche Gesetz befolgt, von dessen sonstigen Eigenschaften aber nichts bekannt sein soll.

Hier ist also $vp=B\vartheta$ und demgemäß

$$B\partial\vartheta/\partial p=v,\quad B\partial\vartheta/\partial v=p;$$

somit liefert (18)

$$v\frac{\partial\eta}{\partial v}-p\frac{\partial\eta}{\partial p}=B,$$

wofür wir schreiben können

$$(23)\qquad \frac{\partial\eta}{\partial\ln(v)}-\frac{\partial\eta}{\partial\ln(p)}=B.$$

Führt man eine Hilfsgröße η_1 durch die Substitution $\eta=\eta_1+B\ln(v)$ ein, so gilt dafür nach (23)

$$\frac{\partial \eta_1}{\partial \ln(v)} - \frac{\partial \eta_1}{\partial \ln(p)} = 0,$$

eine Gleichung, der jede Funktion von $\big(\ln(v) + \ln(p)\big) = \ln(vp) = \ln(B\vartheta)$, und somit jede Funktion von ϑ genügt. Wir haben sonach

$$\eta = B\big(f(\vartheta) + \ln(v)\big), \tag{24}$$

woraus folgt, wenn $df(\vartheta)/d\vartheta = f'(\vartheta)$ gesetzt wird,

$$\begin{gathered} \gamma_p = B\big(\vartheta f'(\vartheta) + 1\big), \quad \gamma_v = B\vartheta f'(\vartheta), \\ \gamma_p - \gamma_v = B. \end{gathered} \tag{25}$$

Dies zeigt, daß die Annahme der Beziehung $pv = B\vartheta$ allein schon ausreicht, um γ_p und γ_v zu Funktionen der Temperatur allein und $\gamma_p - \gamma_v$ der Konstanten B gleich zu machen. η ist bis auf eine Funktion von ϑ allein bestimmt, die man ableiten kann, wenn γ_p als Funktion von ϑ bekannt ist. In dem speziellen Falle, daß γ_p konstant ist, findet sich

$$f(\vartheta) = c + c' \ln(\vartheta),$$

wobei c und c' Konstanten bezeichnen und $1 + c' = \gamma_p/B$, also $c' = \gamma_v/B$ ist. Hier wird dann aus (24)

$$\eta = B\left(c + \frac{1}{\varkappa - 1}\ln(\vartheta) + \ln(v)\right)$$

in Übereinstimmung mit S 123.

§ 94. Allgemeine Formeln mit ϑ als einer Unabhängigen.

Dem vorstehenden Formelsystem a) mit den Grundvariabeln v und p ordnen wir nachstehend mehrere Systeme zu, welche dies gemeinsam haben, daß die eine der beiden Unabhängigen durch die Temperatur ϑ geliefert wird. Dabei ist es vorteilhaft, über die zweite Unabhängige noch nicht sofort zu verfügen, sondern für sie eine beliebige Funktion von v und p zu erwählen.

b) Unabhängige ϑ und $x = f(v, p)$. Aus (17^1) folgt

$$d\varepsilon = \left(-p\frac{\partial v}{\partial \vartheta} + \vartheta\frac{d\eta}{\partial \vartheta}\right)d\vartheta + \left(-p\frac{\partial v}{\partial x} + \vartheta\frac{\partial \eta}{\partial x}\right)dx.$$

Die Integrabilitätsbedingung lautet

$$(26)\qquad \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{\partial p}{\partial \vartheta}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial \vartheta}.$$

Aus (17^2) ergibt sich

$$(27)\qquad \gamma = \vartheta\left(\frac{\partial \eta}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \eta}{\partial x}\frac{dx}{d\vartheta}\right),$$

wobei $dx/d\vartheta$ das Verhältnis der Differentiale ist, welche die Zustandsänderung bestimmen. Speziell erhält man für $dx = 0$

$$(28)\qquad \gamma_x = \vartheta\frac{\partial \eta}{\partial \vartheta},$$

während γ_v und γ_p aus (27) folgen, indem man darin $dx/d\vartheta$ aus den Beziehungen

$$dv = \frac{\partial v}{\partial \vartheta}d\vartheta + \frac{\partial v}{\partial x}dx = 0$$

$$\text{resp. } dp = \frac{\partial p}{\partial \vartheta}d\vartheta + \frac{\partial p}{\partial x}dx = 0$$

bestimmt.

Endlich gilt

$$(29)\qquad \bar{d}\omega = \gamma d\vartheta = \vartheta d\eta = \gamma_x d\vartheta + \vartheta\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)dx.$$

Hierin stellt das zweite Glied die Wärmemenge dar, die erforderlich ist, um x bei konstanter Temperatur um dx zu vergrößern. Von Wärmemengen, die, ohne Temperaturerhöhungen zu bewirken, andere Veränderungen hervorrufen, sagte man nach S. 12 ehedem, daß sie latent würden. Man kann demgemäß die letzte Formel auch schreiben

$$\bar{d}\omega = \gamma_x d\vartheta + \lambda_{(x)}dx,$$

wo dann $\lambda_{(x)}$ die (auf die Einheit der Veränderung bezogene und mechanisch gemessene) latente Wärme der Vergrößerung von x bezeichnet. Dabei gilt für jedes x

$$\lambda_{(x)} = \vartheta\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial \vartheta}\frac{\partial p}{\partial x}\right).$$

Spezielle Fälle von Bedeutung sind die, daß x mit v, mit p oder mit η identisch wird.

b') Unabhängige ϑ und v, also $\partial v/\partial\vartheta = 0$, $\partial v/\partial x = 1$. Hier ergibt sich folgendes System von Beziehungen

$$\frac{\partial\eta}{\partial v} = \frac{\partial p}{\partial\vartheta}, \tag{30}$$

$$\gamma = \vartheta\left(\frac{\partial\eta}{\partial\vartheta} + \frac{\partial p}{\partial\vartheta}\frac{dv}{d\vartheta}\right), \tag{31}$$

$$\gamma_v = \vartheta\frac{\partial\eta}{\partial\vartheta}, \quad \gamma_p = \vartheta\left(\frac{\partial\eta}{\partial\vartheta} - \left(\frac{\partial p}{\partial\vartheta}\right)^2 \Big| \frac{\partial p}{\partial v}\right), \tag{32}$$

$$\gamma_p - \gamma_v = -\vartheta\left(\frac{\partial p}{\partial\vartheta}\right)^2 \Big| \frac{\partial p}{\partial v}, \quad \frac{1}{\vartheta}\frac{\partial\gamma_v}{\partial v} = \frac{\partial^2 p}{\partial\vartheta^2}, \tag{33}$$

$$\bar{d}\omega = \gamma d\vartheta = \vartheta d\eta = \gamma_v d\vartheta + \vartheta\frac{\partial p}{\partial\vartheta}dv. \tag{34}$$

Für die latente Wärme $\lambda_{(v)}$ folgt der Wert $\vartheta\,\partial p/\partial\vartheta$.

b'') Unabhängige ϑ und p, also $\partial p/\partial\vartheta = 0$, $\partial p/\partial x = 1$. Hier gilt

$$\frac{\partial\eta}{\partial p} = -\frac{\partial v}{\partial\vartheta}, \tag{35}$$

$$\gamma = \vartheta\left(\frac{\partial\eta}{\partial\vartheta} - \frac{\partial v}{\partial\vartheta}\frac{dp}{d\vartheta}\right), \tag{36}$$

$$\gamma_p = \vartheta\frac{\partial\eta}{\partial\vartheta}, \quad \gamma_v = \vartheta\left(\frac{\partial\eta}{\partial\vartheta} + \left(\frac{\partial v}{\partial\vartheta}\right)^2 \Big| \frac{\partial v}{\partial p}\right), \tag{37}$$

$$\gamma_p - \gamma_v = -\vartheta\left(\frac{\partial v}{\partial\vartheta}\right)^2 \Big| \frac{\partial v}{\partial p}, \quad \frac{1}{\vartheta}\frac{\partial\gamma_p}{\partial p} = -\frac{\partial^2 v}{\partial\vartheta^2}, \tag{38}$$

$$\bar{d}\omega = \gamma d\vartheta = \vartheta d\eta = \gamma_p d\vartheta - \vartheta\frac{\partial v}{\partial\vartheta}dp. \tag{39}$$

Für die latente Wärme $\lambda_{(p)}$ ergibt sich $-\vartheta\,\partial v/\partial\vartheta$.

b''') Unabhängige ϑ und η, also $\partial\vartheta/\partial\eta = 0$, $\partial\eta/\partial x = 1$. Hier folgt aus b)

$$1 = \frac{\partial p}{\partial\vartheta}\frac{\partial v}{\partial\eta} - \frac{\partial p}{\partial\eta}\frac{\partial v}{\partial\vartheta}, \tag{40}$$

$$\gamma = \vartheta\frac{d\eta}{d\vartheta} \tag{41}$$

und da $dv = 0$ und $dp = 0$ hier mit

(42) $$0 = \frac{\partial v}{\partial \vartheta} d\vartheta + \frac{\partial v}{\partial \eta} d\eta \text{ resp. } 0 = \frac{\partial p}{\partial \vartheta} d\vartheta + \frac{\partial p}{\partial \eta} d\eta$$

identisch sind

(43) $$\gamma_v = -\vartheta \frac{\partial v}{\partial \vartheta} \Big/ \frac{\partial v}{\partial \eta}, \quad \gamma_p = -\vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \Big/ \frac{\partial p}{\partial \eta},$$

(44) $$\gamma_p - \gamma_v = -\vartheta \Big/ \left(\frac{\partial v}{\partial \eta} \frac{\partial p}{\partial \eta}\right).$$

Anwendungen dieser Formelsysteme finden sich weiter unten, sowie im 2. Bande.

§ 95. Thermodynamische Potentiale.

Die Energiegleichung (17[1]) läßt sich schreiben

$$d(\varepsilon - \eta\vartheta) = -p\,dv - \eta\,d\vartheta,$$

wobei auf der rechten Seite das Differential von η durch das von ϑ ersetzt ist; dies kann als ein Vorteil gelten, weil η, als nicht direkt beobachtbar, zur unabhängigen Variabeln wenig geeignet ist.

Schreiben wir weiter

(45) $$\varepsilon - \eta\vartheta = \xi,$$

so ergibt sich

(46) $$d\xi = -p\,dv - \eta\,d\vartheta, \text{ also } \frac{\partial \xi}{\partial v} = -p, \quad \frac{\partial \xi}{\partial \vartheta} = -\eta,$$

und somit

(47) $$\varepsilon = \xi - \vartheta \frac{\partial \xi}{\partial \vartheta};$$

es bestimmen sich also die Abhängigen p, η und ε aus ξ einfachst durch einmalige Differentiationen.

Auch die spezifische Wärme γ läßt sich durch ξ ausdrücken. Nach (31) gilt nämlich

$$\gamma = -\vartheta \left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial \vartheta^2} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial \vartheta\, \partial v} \frac{dv}{d\vartheta}\right),$$

oder, wenn man mit $d/d\vartheta$ den totalen Differentialquotienten in dem Sinne

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \varphi}{\partial v}\frac{dv}{d\vartheta} = \frac{d\varphi}{d\vartheta}$$

bezeichnet, auch

(48) $$\gamma = -\vartheta \frac{d}{d\vartheta}\frac{\partial \xi}{\partial \vartheta}.$$

Für die speziellen γ folgt

(49) $$\gamma_v = -\vartheta \frac{\partial^2 \xi}{\partial \vartheta^2}, \quad \gamma_p = -\vartheta\left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial \vartheta^2} + \left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial \vartheta \partial v}\right)^2 \Big/ \frac{\partial^2 \xi}{\partial v^2}\right).$$

Der Größe ξ läßt sich eine einfache physikalische Bedeutung beilegen. Aus (46^1) ergibt sich für $d\vartheta = 0$

(50) $$(\bar{d}a)_\vartheta = -p\,dv = +d_\vartheta \xi,$$

oder wenn man diese Gleichung über eine endliche isotherme Zustandsänderung (1, 2) integriert

$$\xi_2 - \xi_1 = a_{12}.$$

Durch diese Formel wird ξ in eine direkte Parallele zu dem inneren Potential Φ eines ruhenden mechanischen Systemes gebracht, für welches nach (65) auf S. 66 gilt

$$d\Phi = \bar{d}A, \quad \Phi_2 - \Phi_1 = A_{12}.$$

Man nennt demgemäß nach dem Vorschlag von Gibbs*) die Funktion ξ das (erste) thermodynamische Potential der Masseneinheit. Helmholtz**) hat den Namen der freien Energie vorgeschlagen, der daran anknüpft, daß nach (45) u. (50) ξ als ein Teil von ε erscheint, der die Eigentümlichkeit hat, sich bei isothermischen Vorgängen als Arbeit gewinnen zu lassen. Massieu***), der eine derartige Hilfsgröße zuerst eingeführt hat, bezeichnet sie als charakteristische Funktion. —

Schreibt man die Energiegleichung (17^1)

$$d(\varepsilon - \eta\vartheta + vp) = +v\,dp - \eta\,d\vartheta$$

und macht

(51) $$\varepsilon - \eta\vartheta + vp = \zeta,$$

*) Gibbs, Equilibrium of heterog. substances, New Haven, 1878; Übers. Leipzig 1892.

**) Helmholtz, Berl. Ber. 1882, S. 23.

***) Massieu, Comp. rend., T. 69, S. 858, 1057, 1869.

so wird

$$d\zeta = v\,dp - \eta\, d\vartheta \text{ also } \frac{\partial \zeta}{\partial p} = v, \quad \frac{\partial \zeta}{\partial \vartheta} = -\eta. \tag{52}$$

Ferner ergibt sich, wenn man jetzt

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \varphi}{\partial p}\frac{dp}{d\vartheta} = \frac{d\varphi}{d\vartheta}$$

setzt

$$\gamma = -\vartheta \frac{d}{d\vartheta}\frac{\partial \zeta}{\partial \vartheta}, \tag{53}$$

und

$$\gamma_p = -\vartheta \frac{\partial^2 \zeta}{\partial \vartheta^2}, \quad \gamma_v = -\vartheta \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial \vartheta^2} - \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial \vartheta\, \partial p}\right)^2 \bigg/ \frac{\partial^2 \zeta}{\partial p^2}\right). \tag{54}$$

Auch ζ läßt sich wegen seiner Differentialeigenschaften als ein (zweites) thermodynamisches Potential bezeichnen.

III. Abschnitt.

Flüssigkeiten und feste Körper unter allseitig gleichem Druck.

---

§ 96. Allgemeine Beziehungen.

Die Variabeln p und v empfehlen sich für die Entwicklung der allgemeinen Theorie als Grundvariable besonders deswegen, weil in ihnen die Arbeit $\bar{d}a = -pdv$ sich direkt ausdrückt, die ganze weitergehende Untersuchung also an den Ausdruck für die Wärmemenge $\bar{d}\omega = \vartheta d\eta$ anknüpfen kann. Vom experimentellen Standpunkt ist dagegen häufig das Variabelnpaar p, ϑ vorzuziehen, weil diese Größen in der Regel durch die experimentelle Anordnung als willkürlich veränderlich an die Hand gegeben sind. Das Gesetz, das v mit p und ϑ verbindet, die Zustandsgleichung also, ist eines der einfachsten Beobachtungsobjekte.

In der Regel setzt man bei tropfbaren Flüssigkeiten und bei festen Körpern, die unter allseitig gleichem Druck stehen,

$$dv = v(\alpha d\vartheta - \beta dp), \tag{55}$$

worin α und β Funktionen von ϑ und p sind, und nennt dann α (das natürlich nicht mit der Arbeit $\bar{d}a$ zusammenhängt) den thermischen Dilatations- und β den elastischen Kompressionsmodul oder -koeffizienten. In der Tat ist

$$\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = \alpha, \quad \frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial p} = -\beta, \tag{56}$$

α und β messen also direkt die auf die Volumeneinheit bezogenen Volumenänderungen durch Temperatur und Druck.

Es mag hervorgehoben werden, daß alle Körper bei den Drucken und Temperaturen, unter denen sie sich im stabilen Gleichgewicht befinden, positive β besitzen, daß aber bezüglich des Vorzeichens von a eine entsprechende Regel nicht gilt. In der überwiegenden Mehrzahl der Fälle ist a positiv, was wir als normal bezeichnen wollen; aber es existiert eine sehr kleine Zahl anormaler oder Ausnahmefälle, wo das Entgegengesetzte stattfindet. Der wichtigste Fall ist der des Wassers in der Nähe des Gefrierpunktes.

Mit dem Wechsel des Vorzeichens von a bei unter konstantem Druck wechselnder Temperatur hängt die Existenz eines Minimums des spezifischen Volumens und das Auftreten gleicher Volumina bei zwei verschiedenen Temperaturen diesseits und jenseits jener Minimumtemperatur zusammen. Bei Wasser entsprechen sonach in der Nähe des Gefrierpunktes einem Wertpaar v, p zwei Werte von ϑ, und ϑ ist somit keine einwertige Funktion von v und p. Hier liegt also einer jener S. 107 erwähnten seltenen Ausnahmefälle vor, wo eine eindeutige geometrische Darstellung der Zustandsänderungen eine mehrblätterige vp-Ebene verlangt. Die Darstellung in der $p\vartheta$-Ebene, auf die uns die Ausgangsformel (55) hinweist, findet eine ähnliche Schwierigkeit nicht. Es liegt demgemäß auch kein Grund vor, das Problem hier eingehender zu verfolgen.

Schreibt man die Gleichungen (56)

$$a = \frac{\partial \ln (v)}{\partial \vartheta}, \quad \beta = -\frac{\partial \ln (v)}{\partial p},$$

so ergibt sich unmittelbar

$$\frac{\partial a}{\partial p} = -\frac{\partial \beta}{\partial \vartheta}; \tag{57}$$

die Änderung des thermischen Dilatationsmoduls mit dem Druck ist gleich dem Negativen der Änderung des elastischen Kompressionsmoduls mit der Temperatur — ein Satz, der natürlich nur eine eingekleidete Identität darstellt.

Ein anderes Resultat, das noch keinerlei thermodynamische Sätze voraussetzt, ergibt sich aus (55), wenn man darin dv und $d\vartheta$ als gegeben betrachtet. Dann liefert die

Gleichung die Änderung dp des äußeren Druckes, die erforderlich ist, um der durch Volumen- und Temperaturänderung variierten inneren Spannung das Gleichgewicht zu halten.

Von besonderem Interesse ist der Fall, daß $dv = 0$, also der Körper in einer starren Hülle gesteigerter Temperatur ausgesetzt ist; hier folgt

(58) $$dp/d\vartheta = \alpha/\beta.$$

Die auf 1° bezogene Änderung des Druckes bei Erwärmung eines Körpers in einer starren Hülle ist gleich dem Verhältnis des thermischen Dilatations- und des elastischen Kompressionsmoduls.

Um von den Größenordnungen, um die es sich bei diesen Drucken handelt, eine Vorstellung zu geben, seien zunächst einige Zahlen für Flüssigkeiten angegeben, bei denen sowohl α als β direkt beobachtbar sind. Die Drucke sind in Atmosphären, die Temperaturen in Celsiusgraden vorausgesetzt.

Quecksilber	$\alpha = +\ 1{,}8.10^{-4}$,	$\beta = 3{,}0.10^{-6}$,	$dp/d\vartheta = +\ 60$,
Äther b. 0°	$= +\ 15.10^{-4}$,	$= 132.10^{-6}$,	$= +\ 11{,}4$
Wasser b. 0°	$= -\ 0{,}57.10^{-4}$,	$= 50.10^{-6}$,	$= -\ 1{,}14$,
„ „ 10°	$= +\ 0{,}87.10^{-4}$,	$= 50.10^{-6}$,	$= +\ 1{,}7$,
„ „ 20°	$= +\ 2{,}10.10^{-4}$,	$= 50.10^{-6}$,	$= +\ 4{,}2$.

Bei festen Körpern bietet die Bestimmung der elastischen Kompressibilität Schwierigkeiten; man muß dieselbe im allgemeinen aus anderen elastischen Parametern, die durch Beobachtung der Biegung und Drillung von Stäben zu gewinnen sind, unter Benutzung der Sätze der Elastizitätstheorie durch Rechnung ableiten, was nicht eben sehr genaue Resultate gibt. So sind u. a. für einige Metalle folgende Zahlen gewonnen:*)

Al	$\alpha = 69.10^{-6}$,	$\beta = 2{,}07.10^{-6}$,	$dp/d\vartheta = 34$,
Fe	$= 34.10^{-6}$,	$= 1{,}26.10^{-6}$,	$= 28$,
Ni	$= 39.10^{-6}$,	$= 0{,}59.10^{-6}$,	$= 67$,
Ag	$= 58.10^{-6}$,	$= 1{,}41.10^{-6}$,	$= 41$.

§ 97. Spezifische Wärmen und adiabatische Vorgänge.

Was die Anwendung der Formeln des Systems b'') auf das vorliegende Problem angeht, so werden dieselben, so lange man für α und β nicht empirische Gesetze einführt,

*) W. Voigt, Wied. Ann. Bd. 49, S. 697, 1893.

durch die Beziehungen (56) nur in der Bezeichnung geändert. Speziellere Formen erhält man, wenn man, was häufig in Annäherung zulässig ist, a und β als konstant behandelt.

So liefert z. B. (38^1) die wichtige Formel

$$\gamma_p - \gamma_v = \vartheta \frac{a^2 v}{\beta}, \tag{59}$$

welche die Berechnung des nach S. 16 nicht direkt beobachtbaren γ_v aus gemessenen γ_p, ϑ, a, β, $v = 1/\varrho$ ermöglicht.

Da es gebräuchlicher ist, spezifische Wärmen in kalorischem Maße anzugeben, so wollen wir die mitzuteilenden Beispiele, bei denen die Zahlen für a und β aus dem vorigen Paragraphen benutzt werden, nach der Formel

$$c_p - c_v = \frac{\vartheta a^2}{J \beta \varrho}$$

berechnen. $\varkappa = \gamma_p/\gamma_v$ ist auch $= c_p/c_v$.

Bei der Berechnung ist zu bedenken, daß der oben angegebene Wert von β den Druck als in Atmosphären gemessen voraussetzt. Will man konsequent in wissenschaftlichen Einheiten rechnen, also auch $J = 4{,}2.10^7$ nehmen, so hat man die oben angegebenen Werte von β durch $1{,}013.10^6$ zu dividieren.

	ϱ	$c_p - c_v$	c_p	$\varkappa$
Quecksilber	$\varrho = 13{,}6$,	$c_p - c_v = 0{,}0_2 52$,	$c_p = 0{,}0332$,	$\varkappa = 1{,}18$,
Äther b. 0^0	$= 0{,}727$,	$= 0{,}0_2 156$,	$= 0{,}540$,	$= 1{,}0_2 4$,
Wasser b. 0^0	$= 1{,}000$,	$= 0{,}0_3 43$,	$= 1{,}007$,	$= 1{,}0_3 4$,
„ „ 10^0	$= 1{,}000$,	$= 0{,}0_2 10$,	$= 1{,}003$,	$= 1{,}0_2 10$,
„ „ 20^0	$= 0{,}998$,	$= 0{,}0_2 58$,	$= 0{,}998$,	$= 1{,}0_2 58$.

Ferner

	ϱ	$c_p - c_v$	c_p	$\varkappa$
Al	$\varrho = 2{,}68$,	$c_p - c_v = 0{,}0_2 61$,	$c_p = 0{,}2145$,	$\varkappa = 1{,}030$,
Fe	$= 7{,}19$,	$= 0{,}0_3 9$,	$= 0{,}1159$,	$= 1{,}008$,
Ni	$= 8.80$,	$= 0{,}0_2 21$,	$= 0{,}1084$,	$= 1{,}020$,
Ag	$= 10{,}49$,	$= 0{,}0_2 16$,	$= 0{,}0559$,	$= 1{,}029$.

Weiter folgt aus (38^2)

$$\frac{\partial \gamma_p}{\partial p} = - \vartheta v \left(\frac{\partial a}{\partial \vartheta} + a^2 \right); \tag{60}$$

die mechanische Änderung von γ_p ist also aus a und seiner thermischen Änderung nebst ϑ und v zu berechnen. Ist, wie

häufig, a^2 sehr klein neben $\partial a / \partial \vartheta$, so vereinfacht sich die Formel. Verschwindendes a und $\partial a / \partial \vartheta$ ergibt auch verschwindendes $\partial \gamma_p / \partial p$.

Für die aufzuwendende Wärme liefert (39)

(61) $$\bar{d}\omega = \vartheta d\eta = \gamma_p d\vartheta - va\vartheta dp;$$

bei einer adiabatischen Änderung besteht also zwischen dp und $d\vartheta$ die Beziehung

(62) $$d\vartheta = \frac{va\vartheta}{\gamma_p} dp,$$

die man wegen der stets kleinen Änderung von ϑ auf beträchtliche Druckzuwachse dp anwenden darf. Diese von W. Thomson*) abgeleitete Formel hat Joule**) experimental geprüft. Für Wasser fand sich z. B. als Wirkung einer Druckzunahme $dp = 24{,}3$ Atm., falls man die nach Celsius gemessene Temperatur τ nennt

bei $\tau = 1{,}2^0$,	$d\vartheta$ ber. $= -0{,}0_2 71$,	$d\vartheta$ beob. $= -0{,}0_2 83$,
5^0	$+0{,}0_2 3$,	$+0{,}0_2 4$,
11^0	$+0{,}020$,	$+0{,}021$,
$30{,}7^0$	$+0{,}056$,	$+0{,}054$.

Man kann die Ausgangsformel (55) auch in dem Fall benutzen, daß man p und v als Unabhängige einführt; man hat sie dann nur zu schreiben

(63) $$d\vartheta = \frac{1}{a}\left(\frac{dv}{v} + \beta dp\right),$$

woraus folgt

(64) $$\frac{\partial \vartheta}{\partial v} = \frac{1}{av}, \quad \frac{\partial \vartheta}{\partial p} = \frac{\beta}{a}.$$

Unter Rücksicht auf diese Resultate nimmt die Formel (29) des Systemes a) die Gestalt an

(65) $$\bar{d}\omega = \vartheta d\eta = \frac{\gamma_v \beta}{a} dp + \frac{\gamma_p}{av} dv.$$

Bei einer adiabatischen Kompression wird hiernach, falls der Index η bezeichnet, daß $d\eta = 0$ ist,

---

*) W. Thomson, Edinb. Trans. T. 20, S. 283, 1853.
**) Joule, Phil. Trans. T. 149, S. 91, 1859.

$$(66) \qquad \left(\frac{dv}{v\,dp}\right)_\eta = -\frac{\gamma_v}{\gamma_p}\beta = -\frac{\beta}{\varkappa};$$

bei einer isothermischen Kompression folgt aus (56), wenn für den Index ϑ angewendet wird,

$$(67) \qquad \left(\frac{dv}{v\,dp}\right)_\vartheta = -\beta.$$

Das Verhältnis der isothermischen zu der adiabatischen Kompression ist hiernach gleich dem Verhältnis $\varkappa$ der spezifischen Wärmen γ_p und γ_v.

Dieses Resultat gibt eine (wenigstens theoretisch) einfache Methode zur Bestimmung von $\varkappa$ an die Hand, die der S. 128 beschriebenen, für Gase bestimmten, einigermaßen parallel geht. Man komprimiert sehr schnell und beobachtet die Kompression erst vor merklichem Wärmeausgleich und sodann nach Herstellung der Anfangstemperatur; das Verhältnis der beiden Messungen ist $1/\varkappa$.

Wir wollen nicht unterlassen auf den Zusammenhang der erhaltenen Formeln mit den für ideale Gase geltenden Gleichungen der Adiabate $v^\varkappa p = f$ und der Isotherme $vp = h$ aufmerksam zu machen, aus denen folgt

$$\left(\frac{dv}{v\,dp}\right)_\eta = -\frac{1}{p\varkappa}, \quad \left(\frac{dv}{v\,dp}\right)_\vartheta = -\frac{1}{p}.$$

Diese Beziehungen stimmen mit (66) und (67) überein; β findet sich dabei $= 1/p$.

§ 98. Die Energie und der scheinbare Cohäsionsdruck.

Von den Ausdrücken für das Differential der spezifischen Energie $d\varepsilon$, die sich bei Anwendung verschiedener Unabhängiger ergeben, interessiert besonders der dem System b', also den Variabeln v und ϑ entsprechende, welcher lautet

$$(68) \qquad d\varepsilon = \gamma_v d\vartheta - \left(p - \vartheta\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v\right) dv.$$

Ist γ_v vom Volumen nicht merklich abhängig, so liefert die Integrabilitätsbedingung für $d\varepsilon$ die Beziehung $\partial^2 p/\partial\vartheta^2 = 0$.

Die Energieänderung kann nach (68) in zwei Teile zerlegt werden: eine Erwärmung bei konstantem Volumen (also

ohne Arbeitsleistung) und eine Dilatation bei konstanter Temperatur. Die letztere entspricht einer Arbeitsleistung an der Masseneinheit ohne Wärmezufuhr von dem Betrage

(69)
$$\bar{d}a = -\left(p - \vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right) dv;$$

$\bar{d}a$ hat also dieselbe Größe, als wäre bei der Dilatation nicht der äußere Druck p, sondern p vermindert um einen Gegendruck

(70)
$$p' = \vartheta\, \partial p / \partial \vartheta$$

zu überwinden. Die Natur und die Herkunft dieses Druckes ist zunächst unbekannt, man kann nur sagen, daß ein positives p' eine Tendenz des Körpers, sich zu kontrahieren, ein negatives eine solche, sich zu dilatieren, repräsentieren würde; denn für das diesem p' mit entgegengesetztem Vorzeichen verbundene p gilt das Entgegengesetzte.

Für Körper, die das Boyle-Gay Lussacsche Gesetz $pv = B\vartheta$ befolgen, ist (bei konstant erhaltenem v) $\partial p / \partial \vartheta = p / \vartheta$; bei ihnen ist also $p = p'$. Dies gibt die Deutung an die Hand, p' als die innere Dilatationsspannung des betrachteten Körpers anzusehen, die bei idealen Gasen, d. h. Körpern ohne merkliche Cohäsion, dem äußeren Druck gleich ist, dagegen im allgemeinen von demselben um den Betrag eines Cohäsionsdruckes

(71)
$$p_c = p' - p = \vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta} - p = \vartheta^2 \partial \frac{(p/\vartheta)}{\partial \vartheta}$$

abweicht.

Sieht man v und ϑ als Unabhängige an, schreibt also Formel (55)

(72)
$$dp = \frac{1}{\beta}\left(a\, d\vartheta - \frac{dv}{v}\right),$$

so wird $\partial p / \partial \vartheta = a / \beta$, also nach (70)

(73)
$$p' = \vartheta\, a / \beta.$$

Vergleicht man dies Resultat mit der Formel (58), so sieht man, daß p' proportional ist mit der auf 1^0 bezogenen Änderung des Druckes, die der Körper erfährt, wenn er in feste Wände eingeschlossen, erwärmt wird. Betrachtet man a und β als konstant und integriert Formel (58) von $\vartheta = 0$ bis ϑ, so resultiert

$$p = \vartheta\, a / \beta;$$

unser p' ist also gleich der Drucksteigerung, die der Körper erfahren würde, wenn man ihn beim absoluten Nullpunkt der Temperatur in einer festen Hülle eingeschlossen und dann bis zur gegenwärtigen Temperatur erwärmt hätte.

Für Quecksilber wird nach den obigen Zahlen bei $\vartheta = 273^0$ $p' = 1{,}64 . 10^4$ Atm., nimmt also eine enorme Größe an. Für Wasser zwischen 0^0 und 4^0 Celsius ist $a < 0$, also $p' < 0$. Da nun aber Wasser in diesem Bereiche unzweifelhaft eine Cohäsion besitzt, so ergibt sich, daß die Deutung von p' resp. p_c nur ein Bild ist, das eine gewisse Formel anschaulich macht, dem aber keine allgemeine Realität beigelegt werden darf.

§ 99. Nicht umkehrbare Zustandsänderungen.

Bei den früheren Entwicklungen, welche die zweite Hauptgleichung, also den Wert von $\bar{d}\Omega$ resp. $\bar{d}\omega$ betrafen, ist jederzeit die Voraussetzung gemacht worden, daß die Zustandsänderungen, um die es sich handelt, umkehrbar sind, also nur Zustände berühren, die sich von Gleichgewichtszuständen unendlich wenig unterscheiden. Der gefundene Ausdruck $\bar{d}\omega = \vartheta d\eta$ wird unrichtig, so wie es sich um nicht umkehrbare Veränderungen handelt.

Wenn aber auch die zweite Hauptgleichung hier aufhört, anwendbar zu sein, so bleibt doch die erste, nämlich die Energiegleichung

$$d\varepsilon = \bar{d}a + \bar{d}\omega \tag{74}$$

gültig, und diese liefert immer dann einen Wert von $\bar{d}\omega$, wenn außer dem stets durch mechanische Betrachtungen abzuleitenden $\bar{d}a$ noch $d\varepsilon$ bekannt ist.

$d\varepsilon$ ist aber immer dann angebbar, wenn die betreffenden Zustandsänderungen mit Gleichgewichtszuständen sowohl beginnen, als endigen, sich auch auf reversiblem Wege bewirken lassen, und wenn hierfür $\bar{d}a$ und $\bar{d}\omega$ bestimmt sind, was wir nach dem vorstehenden als erfüllt annehmen wollen. Indem man die auf reversible und auf irreversible Vorgänge bezüglichen Funktionen durch die Indizes r und i kennzeichnet, kann man dann die obige Formel schreiben

$$(\bar{d}a + \bar{d}\omega)_r = (\bar{d}a + \bar{d}\omega)_i. \tag{75}$$

Benutzt man z. B. den Ausdruck (68) für $d\varepsilon = (\bar{d}a + \bar{d}\omega)_r$, wobei der Index r fortgelassen werden mag, so erhält man

$$(76) \qquad \gamma_v\, d\vartheta - \left(p - \vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right) dv = (\bar{d}a + \bar{d}\omega)_i. \text{ —}$$

Wir haben S. 104 erörtert, daß eine Dilatation gegen Unterdruck ($p_0 < p$) ein irreversibler Vorgang ist. Setzen wir diesen voraus, so haben wir die Formel

$$(77) \qquad \gamma_v\, d\vartheta - \left((p - p_0) - \vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right) dv = \bar{d}\omega_i,$$

wodurch sich diejenige Wärmemenge bestimmt, die nötig ist, um die Zustandsänderung $d\vartheta$, dv durch eine Dilatation gegen den Unterdruck p_0 zu bewirken.

Führt man hierin für dv und $\partial p/\partial \vartheta$ die Ausdrücke aus (55) und (72) ein, so erhält man bei konstantem α und β

$$(78) \qquad \gamma_v\, d\vartheta + p_0\, dv + \tfrac{1}{2}\frac{v}{\beta}\, d(\alpha\vartheta - \beta p)^2 = \bar{d}\omega_i;$$

dabei läßt sich die linke Seite integrieren, wenn man auch γ_v als konstant betrachtet und v, als wenig veränderlich, mit einem konstanten Mittelwert v_0 vertauscht.

Zwischen zwei Grenzen (1) und (2) genommen liefert die Gleichung

$$(79) \qquad \begin{aligned} &\gamma_v(\vartheta_2 - \vartheta_1) + p_0(v_2 - v_1) \\ &+ \tfrac{1}{2}\frac{v_0}{\beta}\Big((\alpha\vartheta_2 - \beta p_2)^2 - (\alpha\vartheta_1 - \beta p_1)^2\Big) = (\omega_{12})_i, \end{aligned}$$

und damit den Wert der für eine endliche irreversible Zustandsänderung aufzuwendenden Wärmemenge.

Noch wichtiger als diese Verwendung der vorstehenden Betrachtungsweise ist aber eine andere; falls nämlich $(\bar{d}a + \bar{d}\omega)_i$ gegeben ist, so kann man daraus nach (76) bei gegebenen dv das entsprechende $d\vartheta$ bestimmen, d. h. bei einem hinsichtlich des äußeren Aufwandes an Wärme und Arbeit und hinsichtlich der stattfindenden Volumenänderung vorgeschriebenen irreversiblen Vorgang die begleitende Temperaturänderung berechnen.

In dem speziellen Fall, daß der äußere Aufwand verschwindet, z. B. also der äußere Druck p_0 Null ist, und keine Wärmezufuhr stattfindet, haben wir nach (77)

(80) $$d\vartheta = \left(p - \vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right) \frac{dv}{\gamma_v},$$

wofür man nach S. 223 und 224 schreiben kann

(81) $$d\vartheta = (p - p') \frac{dv}{\gamma_v} = - p_c \frac{dv}{\gamma_v} \cdot$$

Ein Körper steigert oder erniedrigt also bei einer Dilatation ohne Wärme- und Arbeitszufuhr seine Temperatur, je nachdem jener scheinbare Cohäsionsdruck p_c negativ oder positiv ist.

Für tropfbar-flüssige und feste Körper gibt dies nach (73) auch

(82) $$d\vartheta = \left(p - \frac{\vartheta a}{\beta}\right) \frac{dv}{\gamma_c},$$

was sich in speziellen Fällen leicht berechnen läßt.

Wendet man die Formel auf Quecksilber an, das zuvor unter einem Druck von 100 Atm. um den 3.10^{-4}ten Teil komprimiert ist, so daß $-dv = v \cdot 3.10^{-4}$, und das sich nun ohne Gegendruck expandiert, so ergibt die Formel wegen $p_c = 1{,}63.10^4$ Atm., $1/v = \varrho = 13\,600$, $\gamma_v = c_v \cdot J = 0{,}032 \cdot 427$ das Resultat $d\vartheta = -0{,}25.10^{-4}$, also eine der Beobachtung kaum zugängliche Abkühlung.

IV. Abschnitt.

Die wirklichen Gase.

---

§ 100. Dilatation bei unvollständiger Arbeitsleistung.

Die Körper, die wir im 2. Kapitel behandelt und als ideale Gase bezeichnet haben, waren durch Eigenschaften charakterisiert, die bei den wirklichen Gasen in großer Annäherung stattfinden und anscheinend ohne physikalische Unmöglichkeiten in Strenge stattfindend gedacht werden durften. Um die Gesetze der wirklichen Gase zu erhalten, bedarf es der Beobachtungen über die Abweichungen von jenen idealen Eigenschaften, die zwar in erheblicher Anzahl, aber doch nicht in einer zur Aufstellung der allgemeinen Theorie völlig ausreichenden Art vorliegen.

Nach den Auseinandersetzungen von § 93 handelt es sich insbesondere um die strenge Zustandsgleichung $\vartheta = F(v, p)$ der Gase und um das Gesetz ihrer spezifischen Wärmen. Beobachtungen über die erstere haben den Übelstand, daß bei ihnen die Abweichungen von dem Boyle-Gay Lussacschen Gesetz $vp = B\vartheta$ sich stets als Differenzen zwischen einer beobachteten und einer nur wenig davon verschiedenen berechneten Größe geltend machen. Beobachtungen über die Veränderlichkeit der spezifischen Wärmen mit Druck und Temperatur bieten überhaupt große Schwierigkeiten.

Angesichts dieser Sachlage ist es nun von großer Bedeutung, daß die Betrachtungen des letzten Abschnittes uns Wirkungen kennen gelehrt haben, die bei idealen Gasen mit Strenge verschwinden, somit, wenn sie bei wirklichen Gasen auftreten, in ihrer vollen Stärke durch deren Abweichungen vom Idealzustand bedingt sind und auf diese Abweichungen direkte Schlüsse gestatten. Die Beobachtung dieser Erschei-

nungen bei wirklichen Gasen und ihre Verwertung in dem angedeuteten Sinne ist der Gegenstand einer klassischen Untersuchung von W. Thomson und Joule*).

Die betreffenden Untersuchungen benutzten ähnlich, wie die Joulesche Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes durch die Dilatation eines Gases (s. S. 87), eine Anordnung, bei der die lebendige Kraft des aus einem Rezipienten ausströmenden Gases durch eine Reibungswirkung soweit herabgesetzt wurde, daß man den schließlichen Zustand angenähert als Gleichgewichtszustand betrachten konnte. Indessen bestand darin ein wesentlicher Unterschied, daß nicht die Abkühlung des Rezipienten, sondern die Temperatur des ausströmenden Gases u. zw. unter Umständen beobachtet wurde, wo die von außen zukommende Wärmemenge als verschwindend betrachtet werden durfte.

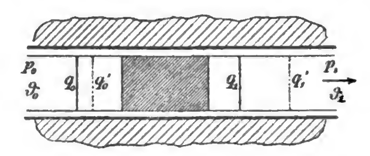


Fig. 33.

Die Anordnung war kurz gesagt die, daß die Ausströmung des Gases aus einem Rezipienten, in dem der Druck p_0 durch eine Pumpe konstant erhalten wurde, in einen Raum mit dem gleichfalls konstant erhaltenen Druck p_1 durch einen porösen Pfropfen aus zusammengepreßter Seide oder Wolle verzögert und die Temperatur des Gases ϑ_0 resp. ϑ_1 vor und hinter dem Pfropfen gemessen wurde (s. Fig. 33). Das Stück des Ausflußrohres, welches den Pfropfen und die Thermometer enthielt, war durch eine adiathermane Hülle geschützt; infolgedessen entstand, wenn der Ausfluß hinreichend lange angedauert hatte, ein Zustand, bei dem die Wand, resp. der Pfropfen, an jeder Stelle merklich die Temperatur des mit ihm in Berührung befindlichen Gases

*) W. Thomson u. Joule, Phil. Transact. T. 144, S. 321, 1854; T. 152, S. 579, 1862. Lord Kelvin, Math. and Phys. Pap. T. 1, S. 333 u. f.

besaß und letzterem demgemäß weder Wärme mitteilte noch entzog.

Zum Zwecke der Ableitung der Theorie des Vorganges wenden wir die Gleichung der Energie auf ein Massensystem an, bestehend aus Rohr, Pfropfen und einem zwischen zwei Querschnitten q_0 und q_1 befindlichen Gasquantum, das nach dem Zeitelement dt eine Position zwischen den beiden Querschnitten q_0' und q_1' erreichen möge. Sind die Verschiebungen der beiden Querschnitte resp. ds_0 und ds_1, so ist die in dt zugeführte Arbeit

$$\bar{d}A = p_0 q_0 ds_0 - p_1 q_1 ds_1;$$

die zugeführte Wärme ist gleich Null, wir haben also

$$dE = p_0 q_0 ds_0 - p_1 q_1 ds_1. \tag{83}$$

Die Energie des betrachteten Systemes ist aber in beiden Zeitpunkten an jeder Raumstelle dieselbe, abgesehen von der Energie des Gases zwischen q_0 und q_0', die (mit dem Gas selbst) von dort verschwunden, und derjenigen des Gases zwischen q_1 und q_1', die dort neu aufgetreten ist. Alles, was sich in dem Pfropfen abspielt, hat keine Änderung der Energie zur Folge, welche Größe ja nach der bezüglichen Gleichung überhaupt niemals durch innere Prozesse eines Systemes, sondern nur durch äußere Einwirkungen variiert.

Demgemäß haben wir, wenn wir die Dichten und die spezifischen Energien des Gases vor und hinter dem Pfropfen mit ϱ_0, ϱ_1 und ε_0, ε_1 bezeichnen, nach (83)

$$\varepsilon_1 \varrho_1 q_1 ds_1 - \varepsilon_0 \varrho_0 q_0 ds_0 = p_0 q_0 ds_0 - p_1 q_1 ds_1. \tag{84}$$

Nun sind $q_0 ds_0$ und $q_1 ds_1$ die Volumina desselben Gasquantums vor und hinter dem Pfropfen. Wir können dieses Quantum gleich der Masseneinheit wählen; dann ist $q ds$ gleich dem spezifischen Volumen v, und $\varrho v = 1$; somit gilt

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_0 = p_0 v_0 - p_1 v_1, \tag{85}$$

d. h., das Gas verhält sich ebenso, als wenn seine Masseneinheit sich ohne Wärmezufuhr unter der Arbeitszufuhr $p_1 v_1 - p_0 v_0$ von v_0 auf v_1 dilatiert hätte.

Da in unserem Falle die Drucke direkt vorgeschrieben, die Temperaturen gemessen sind, so wählen wir als Unabhängige passend das Paar p, ϑ und erhalten dann nach dem System b'') (39)

(86) $$\bar{d}\omega = \gamma_p d\vartheta - \vartheta \frac{\partial v}{\partial \vartheta} dp,$$

während wir in dem Ausdruck für die Arbeit $\bar{d}a = -pdv$ das spezifische Volumen als intermediäre Variable beibehalten wollen. Da noch $\varepsilon_1 - \varepsilon_0 = \int_{(01)} d\varepsilon$ ist, so liefert Gleichung (85)

$$\int_{(01)} \left(\gamma_p d\vartheta - \vartheta \frac{\partial v}{\partial \vartheta} dp - pdv\right) = p_0 v_0 - p_1 v_1,$$

oder nach teilweiser Integration des letzten Gliedes links

(87) $$\int_{(01)} \left(\gamma_p d\vartheta + \left(v - \vartheta \frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right) dp\right) = 0.$$

§ 101. Beobachtungsresultate.

Für Körper, welche, wie die idealen Gase, dem Boyle-Gay Lussacschen Gesetz folgen, ist der Faktor von dp gleich Null; für solche kann sich also auch bei der beschriebenen Dilatation eine Temperaturänderung nicht ergeben. Für die wirklichen Gase ist die Temperaturänderung sehr klein, kann also jedenfalls $\int \gamma_v d\vartheta$ mit $\gamma_v (\vartheta_1 - \vartheta_0)$ vertauscht werden. Da die Beobachtung $\vartheta_1 - \vartheta_0$ bei derselben Anfangstemperatur sehr nahe proportional zu $p_0 - p_1$ ergab, so folgt daraus, daß der Faktor von dp nur wenig mit p variiert. Sonach kann man in Annäherung setzen:

(88) $$\frac{d\vartheta}{dp} = \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{p_1 - p_0} = -\frac{1}{\gamma_p}\left(v - \vartheta \frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right).$$

Die von Joule und Thomson erhaltenen Resultate*) geben bei der Expansion von Drucken zwischen 3 und 6 Atm. auf 1 Atm. für Luft und Kohlensäure Abkühlungen, die auf 1 Atm. Druckdifferenz reduziert, mit steigender Temperatur τ (nach Celsius) in folgender Weise abnehmen.

Luft	$\tau = 0^0$	$\partial\vartheta/\partial p = 0{,}275$
	7,1	0,263
	39,5	0,224
	92,8	0,153.

*) Lord Kelvin, l. c., S. 429.

Kohlensäure	$\tau = 0^0$	$\partial\vartheta/\partial p = 1{,}39$
	7,4	1,31
	35,6	1,02
	54,0	0,88
	93,5	0,65
	97,5	0,64.

Diese Beobachtungen lassen sich für Luft mit großer, für Kohlensäure mit geringerer Genauigkeit durch die Interpolationsformel

(89) $$\frac{d\vartheta}{dp} = \mu\left(\frac{\vartheta_0}{\vartheta}\right)^2$$

darstellen, in der μ den Wert von $d\vartheta/dp$ für $\vartheta = \vartheta_0$, d. h. für 0^0 Celsius darstellt und für Luft $= 0{,}275$, für Kohlensäure $= 1{,}39$ ist. Dabei ist der bestimmte, bei den Beobachtungen herrschende mittlere Druck vorausgesetzt; es ist aus theoretischen Gründen sicher, daß μ mit diesem Druck variieren muß, aber die genannten Beobachtungen reichen nicht aus, diese Abhängigkeit zu bestimmen.

Neuere Beobachtungen*) haben für Kohlensäure ergeben, daß innerhalb mäßiger Grenzen des Druckes μ eine lineäre Funktion von p ist, also z. B.

(90) $$\mu = \mu_0(1 + np)$$

gesetzt werden kann, wobei für Kohlensäure $\mu_0 = 1{,}18$, $n = 0{,}0107$ ist.

§ 102. Theoretische Folgerungen.

Welches aber auch das Gesetz von μ sei, stets lassen sich gewisse allgemeine theoretische Schlüsse aus der Formel (89) ziehen.

Die Kombination von (88) und (89) liefert nämlich

(91) $$\mu\gamma_p\left(\frac{\vartheta_0}{\vartheta}\right)^2 = \vartheta\frac{\partial v}{\partial\vartheta} - v;$$

oder, da μ nur p enthält,

(92) $$\mu\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\gamma_p\left(\frac{\vartheta_0}{\vartheta}\right)^2\right) = \vartheta\frac{\partial^2 v}{\partial\vartheta^2}.$$

*) E. Natanson, Wied. Ann. 31, p. 502, 1887.

Nun ist nach (38²)

$$\frac{\partial \gamma_p}{\partial p} = -\vartheta \frac{\partial^2 v}{\partial \vartheta^2};$$

wir erhalten also durch Elimination von v, wenn wir noch

(93) $$\mu dp = dP, \quad \int_0^p \mu dp = P$$

setzen:

(94) $$\frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\gamma_p \left(\frac{\vartheta_0}{\vartheta}\right)^2\right) = -\frac{\partial \gamma_p}{\mu \partial p} = -\frac{\partial \gamma_p}{\partial P}.$$

Erweitern wir dies mit $1/\vartheta^2$, so ergibt sich

(95) $$\frac{\partial}{\vartheta^2 \partial \vartheta}\left(\gamma_p \left(\frac{\vartheta_0}{\vartheta}\right)^2\right) + \frac{\partial}{\vartheta_0^2 \partial P}\left(\gamma_p \left(\frac{\vartheta_0}{\vartheta}\right)^2\right) = 0;$$

wegen $\vartheta^2 d\vartheta = \frac{1}{3} d\vartheta^3$ hat diese Gleichung die Form

$$\frac{\partial F}{\partial(\vartheta^3)} + \frac{\partial F}{\partial(3\vartheta_0^2 P)} = 0,$$

welche durch jede Funktion von $\vartheta^3 - 3\vartheta_0^2 P$ befriedigt wird. Wir erhalten somit

(96) $$\gamma_p \left(\frac{\vartheta_0}{\vartheta}\right)^2 = F(\vartheta^3 - 3\vartheta_0^2 P).$$

Die unbekannte Funktion F wäre bestimmbar, wenn das den beobachteten Gasen entsprechende γ_p für sehr kleine Drucke, also auch sehr kleine Werte P, als Funktion von ϑ bekannt wäre. Dies ist leider nicht der Fall, und die Bestimmung von F ist somit vorläufig noch nicht mit einer den Beobachtungen über $d\vartheta/dp$ entsprechenden Genauigkeit durchführbar.

Wir behalten zunächst F bei und schreiben bei seiner Einführung Formel (91)

$$\mu F = \vartheta^2 \frac{\partial(v/\vartheta)}{\partial \vartheta};$$

hieraus folgt

(97) $$\frac{v}{\vartheta} = \mu \int \frac{F}{\vartheta^2} d\vartheta + f(p),$$

wobei $f(p)$ an Stelle der Integrationskonstanten hinzuzufügen ist, da v/ϑ ja von ϑ und p abhängt.

Wenn die wirklichen Gase sich bei wachsender Verdünnung mehr und mehr dem Idealzustande annähern, so muß die letzte Formel für sehr kleine p in

$$\frac{v}{\vartheta} = \frac{B}{p}$$

übergehen, d. h. es muß gelten

$$\lim_{p=0} \left(\mu p \int F(\vartheta^3 - 3\,\vartheta_0^2 P) \frac{d\vartheta}{\vartheta^2} + p f(p) \right) = B\,.$$

Da P, welches nach (93) mit p verschwindet, in F additiv mit $-\vartheta^3/3\,\vartheta_2^0$ verbunden ist, so kann das Integral nicht mit abnehmendem p unendlich werden wie $1/p$; es muß demgemäß $p f(p) = B$ sein, und wir erhalten für die Zustandsgleichung

$$vp = B\vartheta + \mu p \vartheta \int F(\vartheta^3 - 3\,\vartheta_0^2 P) \frac{d\vartheta}{\vartheta^2}. \tag{98}$$

§ 103. Einführung einer Annäherung.

Das Resultat vereinfacht sich sehr, wenn man mit W. Thomson sowohl μ als γ_p konstant annimmt. Dann gibt (91) unmittelbar

$$\mu \gamma_p \frac{\vartheta_0^2}{\vartheta^4} = \frac{\partial (v/\vartheta)}{\partial \vartheta},$$

also

$$\frac{v}{\vartheta} = -\frac{\mu \gamma_p \vartheta_0^2}{3\,\vartheta^3} + f(p)$$

oder bei Benutzung der obigen Schlußreihe

$$vp = B\vartheta - \frac{\mu \gamma_p p \vartheta_0^2}{3\,\vartheta^2}, \tag{99}$$

was wir bei Einführung einer Abkürzung β schreiben

$$vp = \vartheta \left(B - \frac{\beta p}{\vartheta^3} \right). \tag{100}$$

Rankine hat die Beobachtungen Regnaults über die Abweichungen der Gase von dem Boyle-Gay Lussacschen Gesetz durch die Interpolationsformel

$$vp = \vartheta\left(B - \frac{a}{v\vartheta^2}\right)$$

dargestellt. Wendet man hier in dem Korrektionsglied die unkorrigierte Formel $v = B\vartheta/p$ an, so ergibt sich

$$vp = \vartheta\left(B - \frac{ap}{B\vartheta^3}\right),$$

was mit (100) übereinstimmt.

Die erhaltene korrigierte Zustandsgleichung wollen wir benutzen, um gemäß (71) den scheinbaren Cohäsionsdruck

$$p_c = \vartheta^2 \partial(p/\vartheta)/\partial\vartheta$$

für ein Gas zu bestimmen, das die durch die vorstehend beschriebenen Beobachtungen festgestellten Eigenschaften, also einen bestimmten Koeffizienten μ besitzt.

Wir haben nach (100)

$$\frac{p}{\vartheta} = \frac{B}{v + \beta/\vartheta^2} \text{ oder } \frac{B}{p/\vartheta} = v + \frac{\beta}{\vartheta^2},$$

und hieraus ergibt sich unmittelbar

$$(101) \qquad p_c = \frac{2\beta p^2}{B\vartheta^3} = \frac{2\mu\,\vartheta_0^2\gamma_p p^2}{3B\vartheta^3} = \frac{2\varkappa}{3(\varkappa - 1)} \cdot \frac{\mu\vartheta_0^2 p^2}{\vartheta^3}.$$

Wendet man die Formel auf 0° Celsius ($\vartheta = \vartheta_0$) und eine Atmosphäre Druck an und benutzt, daß die obigen Zahlen für μ diese Druckeinheit voraussetzen, nimmt auch für Luft $\varkappa = 1{,}40$, für Kohlensäure $\varkappa = 1{,}27$, so erhält man für den scheinbaren Cohäsionsdruck bei Luft den Wert von rund 0,0024 Atm., bei Kohlensäure von 0,016 Atm.

Wir haben uns im Vorstehenden wesentlich an die von W. Thomson und Joule gezogenen Folgerungen angeschlossen. Indessen kann man die fundamentale Formel (88), nämlich

$$\frac{d\vartheta}{dp} = -\frac{1}{\gamma_p}\left(v - \vartheta\frac{\partial v}{\partial\vartheta}\right),$$

noch anders verwerten, indem man für den Zusammenhang zwischen v und ϑ die nach S. 7 von Van der Waals gegebene Erweiterung des Boyle-Gay Lussacschen Gesetzes, auf die wir im übrigen hier noch nicht ausführlicher eingehen,

benutzt. Nach der dortigen Formel (10) kann man schreiben

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = B\vartheta,$$

wobei a, b, B positive Konstanten bezeichnen, und wobei für wenig vom Idealzustand abweichende Gase a/v^2 klein neben p, b klein neben v ist.

Vernachlässigt man das Glied zweiter Ordnung ab/v^2, so hat man einfacher

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)v - bp = B\vartheta,$$

$$\left(p - \frac{a}{v^2}\right)\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = B,$$

woraus folgt

$$v - \vartheta\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = \frac{bp - \frac{2a}{v}}{p - \frac{a}{v^2}},$$

also bei gleicher Annäherung

$$(102) \qquad \frac{d\vartheta}{dp} = \frac{1}{\gamma_p}\left(\frac{2a}{pv} - b\right) = \frac{1}{\gamma_p}\left(\frac{2a}{B\vartheta} - b\right).$$

Die Van der Waalssche Formel ergibt also auch eine mit abnehmender Temperatur wachsende Abkühlung, aber (wenigstens bei als konstant geltendem γ_p) nach einem andern Gesetz verlaufend, als nach der Interpolationsformel (89).

Von besonderem Interesse ist das Resultat der Theorie, daß nach der letzten Formel $d\vartheta/dp$ sowohl positiv als negativ sein kann, je nachdem das erste oder das zweite Glied der Klammer überwiegt.

Übrigens stellt in der Van der Waalsschen Formel nach seinem Auftreten neben p die Größe a/v^2 einen Cohäsionsdruck dar, der somit durch Formel (102) in einen andern und sicherern Zusammenhang mit $d\vartheta/dp$ gebracht ist, als durch die frühere Formel (101). Auch nach ihr berechnet ergeben die Beobachtungen von Joule und Thomson einen positiven Wert des Cohäsionsdruckes.

Das Resultat, daß die Gase eine Cohäsion besitzen, welches durch die beschriebenen Untersuchungen zum ersten-

mal festgestellt worden ist, hat eine große Bedeutung für den Ausbau der molekularen oder kinetischen Theorie der Gase gehabt. In der Tat, wenn der Druck, den ein Gas auf das einschließende Gefäß ausübt, nicht auf abstoßenden Kräften zwischen seinen kleinsten Teilchen beruht, so kann er kaum anders erklärt werden, als durch die Annahme von Stößen, welche die mit großer Geschwindigkeit bewegten Teilchen auf die Gefäßwände ausüben. Auf den beiden Hypothesen der Stöße und der Attraktion der Gasmoleküle beruht aber die moderne Gastheorie.

§ 104. Die Lindesche Kältemaschine.

Die Joule-Thomsonsche Entdeckung von der Abkühlung eines Gases bei der Ausdehnung unter unvollständiger Arbeitsleistung hat auch eine sehr wichtige praktische Verwertung gefunden, indem Linde*) darauf die Konstruktion einer sinnreichen Kältemaschine gegründet hat. Wir müssen uns damit begnügen, hier nur das Prinzip auseinanderzusetzen, nach welchem diese Maschine wirkt. (Fig. 34.)

Das durch einen Kompressor C auf den Druck p_1 und durch einen Kühler K auf die Temperatur ϑ_0 gebrachte Gas tritt in das innere Rohr des sog. Gegenstromapparates G, eines nach außen sorgfältig thermisch isolierten (in Wahrheit spiralig aufgewundenen, sehr langen) Doppelrohres. In demselben erniedrigt sich in sogleich zu erörternder Weise seine Temperatur, und das Gas gelangt mit der tieferen Temperatur ϑ_1 an die enge Ausströmungsöffnung o nach dem Sammelgefäß S, in dem der Druck p_2 herrschen möge. Bei der Ausströmung sinkt die Temperatur auf ϑ_2, wobei nach den Joule-Thomsonschen Beobachtungen für Luft

$$\vartheta_1 - \vartheta_2 = 0{,}275\,(p_1 - p_2)\left(\frac{273}{\vartheta_1}\right)^2$$

ist, die Drucke in Atmosphären ausgedrückt.

In dem Sammelgefäß befindet sich infolge des andauernden Prozesses bereits Luft von ein wenig höherer Temperatur als ϑ_2; diese (wie die Gefäßwand) wird durch den neuen Zustrom ein wenig abgekühlt und zugleich das Gas mit dieser immer noch gegen ϑ_1 erniedrigten Temperatur

*) Linde, Wied. Ann. Bd. 57, p. 328, 1896.

in das äußere Rohr des Gegenstromapparates getrieben. Indem die Luft dieses äußere Rohr durchläuft, kühlt sie gleichzeitig die nachströmende Luft im inneren Rohr ab, wie das bereits oben benutzt ist, und gelangt merklich mit der Temperatur ϑ_0 des Kühlers nach dem Kompressor zurück, um den Kreislauf von neuem zu beginnen.

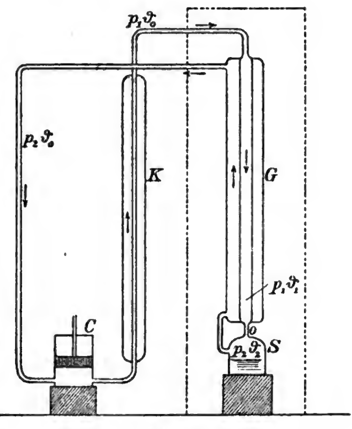


Fig. 34.

Nach jedem Zirkel eines Luftquantums ist die Austrittstemperatur ϑ_1 ein wenig mehr heruntergedrückt, und in Verbindung damit wächst gemäß der obigen, freilich zunächst nur für ein kleines Temperaturbereich erprobten Formel die Größe der Abkühlung $\vartheta_1 - \vartheta_2$ bei der Dilatation von p_1 auf p_2. Da indessen auch die Wärmezufuhr von außen mit abnehmenden Temperaturen zunimmt, so erfolgt die Abkühlung des Gases in G und S nicht in erheblichem Maße beschleunigt. Ist endlich die Temperatur ϑ_1 an der Öffnung o der Kondensationstemperatur hinreichend nahe, so kondensiert sich die ausströmende Gasmenge. Von jetzt ab ist die Temperaturverteilung in dem Apparat konstant, indessen muß zum Ersatz der kondensierten Luft dauernd neue durch den Kompressor angesogen werden. Ein Teil der aus o austretenden

Luft geht aber jederzeit in dem äußeren Rohr des Gegenstromapparates zum Kompressor zurück, hierbei die im inneren Rohr nachströmende abkühlend.

In einem stationären Zustand ist die Lindesche Maschine im Grunde mit dem Joule-Thomsonschen Apparat identisch und kann direkt zu Beobachtungen über das Gesetz der Abkühlung eines Gases infolge einer Dilatation gegen Unterdruck benutzt werden; auch sonst ist dies in einer gewissen Annäherung wegen der faktisch sehr langsamen Änderung der Temperaturen der Fall. Beobachtungen an dem Apparate bei $p_1 = 65$, $p_2 = 22$ atm. haben gezeigt, daß die Joule-Thomsonsche empirische Formel in weitem Umfange (bis zu -125^0 Celsius) die Abhängigkeit der Abkühlung von der Ausströmungstemperatur befriedigend darstellt.

V. Abschnitt.

Die absolute Temperaturskala von W. Thomson.

---

§ 105. Definition mit Hilfe des Carnotschen Kreisprozesses.

Die absolute Temperatur ϑ, mit der wir im Vorstehenden operiert haben, ist nach S. 4 durch das Gasthermometer definiert, d. h., es ist für die vom Verflüssigungspunkt hinreichend entfernten Gase die Formel

$$(104) \qquad vp = B\vartheta$$

angesetzt worden und hat hier bei verschiedenen Gasen auf angenähert dieselbe Skala für ϑ geführt. Indessen stimmen die Angaben von Gasthermometern, die mit verschiedenen Gasen (O, H, N) gefüllt sind, doch keineswegs streng überein, und in dem sehr allgemeinen Falle, daß bei konstantem ϑ das Produkt pv mit p oder v variiert, verliert die ganze Definition ihren Sinn, es sei denn, daß man noch den Druck oder das Volumen vorschreibt, bei dem die Formel (104) zur Festsetzung der Temperaturskala benutzt werden soll. Letztere ist also, ähnlich, wie die ältere Definition der Temperatur mit Hilfe des Quecksilberthermometers, die jenseits des Siede- und des Gefrierpunktes gänzlich versagt, zugleich willkürlich und beschränkt, wenngleich beides in einem geringeren Maße, als jene.

Den Schritt zu einer Temperaturskala, die man mit einem gewissen Rechte als absolut und als natürlich bezeichnen

kann, verdankt man W. Thomson*); der dabei leitende Gedanke hat eine nahe Verwandtschaft zu demjenigen, durch welchen nach S. 4 der Übergang von der Skala des Quecksilberthermometers zu derjenigen des Luftthermometers vollzogen worden ist.

Nach § 90, resp. nach dem zweiten Hauptsatz, besteht bei einem direkten Carnotschen Kreisprozeß zwischen den Wärmemengen Ω_2 und Ω_1, die aus dem Reservoir von der höheren Temperatur ϑ_2 entnommen und an das Reservoir von der tieferen Temperatur ϑ_1 abgegeben werden, die Formel

$$\frac{\Omega_2}{\vartheta_2} = \frac{\Omega_1}{\vartheta_1}. \tag{105}$$

Diese Beziehung ist in letzter Instanz mit Hilfe eines Körpers (eines idealen Gases) abgeleitet, für welchen bei konstantem Wärmezustand das Produkt vp konstant ist; die im Nenner der Formel (105) auftretende Funktion ϑ ist bis auf einen konstanten Faktor eben jenes für den Wärmezustand der Reservoire charakterische Produkt vp.

Nun gibt es aber allem Anschein nach keinen Körper, für den das Produkt pv bei allen Wärmezuständen vom Druck unabhängig ist. Man kann indessen die zunächst unter Zugrundelegung einer gedachten, aber streng nicht realisierbaren Temperaturskala abgeleitete Formel (105) umgekehrt zur Definition der Temperatur verwenden, gerade wie man zuvor die Formel (104) nach S. 4 aus einem empirischen Gesetz in eine Definition verwandelt hat.

Nach dieser Bestimmung W. Thomsons würden also die Temperaturen ϑ_1 und ϑ_2 zweier Bäder in dem Verhältnis der Wärmemengen stehen, welche bei einem zwischen ihnen ausgeführten umkehrbaren Carnotschen Kreisprozeß aus ihnen entnommen oder an sie abgegeben werden würden.

Es ist klar, daß durch diese Definition eine Temperaturskala aufgestellt ist, welche keinen einzelnen Körper bevorzugt und zur numerischen Bestimmung einer beliebigen Temperatur nur noch die Festsetzung eines Fixpunktes, z. B. $\vartheta = \vartheta_0 \, (= 273)$ für den Zustand des schmelzenden Eises

*) W. Thomson, Phil. Mag. T. 33, S. 313, 1848; Papers, T. 1, S. 100 u. 393.

erfordert. Die in diesem Abschnitt noch vorhandene Beschränkung auf Körper unter allseitig gleichem Druck wird überdies unten auch noch beseitigt werden.

§ 106. Realisation der Thomsonschen Temperaturskala mit Hilfe reversibler Prozesse.

Selbstverständlich liefert die Thomsonsche Festsetzung nur eine Definition der Temperatur, aber direkt noch kein Verfahren für ihre experimentelle Bestimmung; denn die Beobachtung des herangezogenen Kreisprozesses ist keiner nennenswerten Genauigkeit fähig. Es sind überhaupt auch keine neuen Beobachtungen zur Ausarbeitung der Thomsonschen Skala, resp. was damit übereinstimmt, zur Korrektion der Skala des Luftthermometers nach dem Thomsonschen Prinzip nötig. Jede vollständige und zuverlässige Beobachtungsreihe über die thermodynamischen Eigenschaften eines wirklichen Körpers reicht in Verbindung mit den allgemeinen Sätzen der Thermodynamik innerhalb des Beobachtungsintervalles zu diesem Zwecke aus, wobei nur zu bedenken ist, daß nach dem von uns jetzt eingenommenen Standpunkt jene Sätze nur unter Zugrundelegung der Thomsonschen Skala gelten, während die Beobachtungen sich auf die Skala des Gasthermometers (etwa bei Füllung mit Luft) beziehen.

Wir wollen, um die allgemeinen Formeln in unveränderter Gestalt anwenden zu können, mit ϑ weiterhin die Thomsonsche Temperatur, mit τ die am Luftthermometer gemessene und nach Celsius reduzierte bezeichnen.

Bei Benutzung der Unabhängigen v und ϑ nimmt die Gleichung der Energie die Form an

$$d\varepsilon = \left(-p + \vartheta \frac{\partial \eta}{\partial v}\right) dv + \vartheta \frac{\partial \eta}{\partial \vartheta} d\vartheta,$$

es ist also

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} = -p + \vartheta \frac{\partial \eta}{\partial v} \tag{106}$$

und wegen (30) auch

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} = -p + \vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta}. \tag{107}$$

Wir wollen nun annehmen, ε (resp. $\partial\varepsilon/\partial v$) und p seien durch die Beobachtung als Funktionen von v und τ bestimmt. Dann setzen wir, da ϑ in p nur mittelst τ auftritt,

$$\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = \frac{\partial p}{\partial \tau}\frac{d\tau}{d\vartheta} \tag{108}$$

und erhalten aus (107)

$$\frac{d\vartheta}{\vartheta} = \frac{\partial p/\partial \tau}{p + \partial\varepsilon/\partial v}\, d\tau. \tag{109}$$

Hier stehen im Zähler und Nenner bekannte Funktionen von v und τ; da aber ϑ nur durch τ allein bestimmt ist, so muß v in dem Quotienten herausfallen, wenn anders die empirischen Gesetze für ε und p mit den Grundsätzen der Thermodynamik im Einklang sind. Demgemäß muß es für unseren Zweck auch genügen, wenn p und $\partial\varepsilon/\partial v$ für ein beliebiges spezifisches Volumen als Funktionen von τ bestimmt sind.

Die Integration der Formel (109) liefert die gesuchte Beziehung zwischen ϑ und τ, also die Reduktion der Skala des Luftthermometers auf die Thomsonsche Skala.

Der Ausdruck $p + \partial\varepsilon/\partial v$ im Nenner von (109) hat eine einfache Bedeutung. Nach (106) ist nämlich

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial v} + p = \vartheta\frac{\partial\eta}{\partial v},$$

zugleich gilt

$$\bar{d}\omega = \vartheta\, d\eta = \vartheta\left(\frac{\partial\eta}{\partial v}\, dv + \frac{\partial\eta}{\partial\tau}\, d\tau\right).$$

Die Kombination der beiden Formeln zeigt, daß der fragliche Klammerausdruck die Wärmemenge darstellt, die der Masseneinheit des Körpers zur isothermen Dilatation um dv mitgeteilt werden muß, diese dividiert durch dv. Hiervon kommt in der Formel (109) der Wert für ein bestimmtes (willkürliches) Volumen bei wechselnder Temperatur vor.

Aber diese einfache Bedeutung ermöglicht keine einfache Beobachtung der betreffenden Größe. Immerhin ist gezeigt, wie bei Benutzung von Beziehungen, die sich auf reversible Prozesse beziehen, der Übergang von der Skala des Luftthermometers zu derjenigen von Thomson möglich ist.

§ 107. Realisation der Thomsonschen Skala mit Hilfe eines irreversibeln Vorganges.

Einen bequemer durchführbaren Weg bietet die in § 102 benutzte Beziehung (88) für die Ausdehnung bei unvollständiger Arbeitsleistung

$$\frac{d\vartheta}{dp} = -\frac{1}{\gamma_p}\left(v - \vartheta\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right), \tag{110}$$

die auf dem jetzt eingenommenen Standpunkt wiederum die Thomsonsche Temperaturskala voraussetzt, während die Beobachtungen über die Temperaturänderung mit dem Gasthermometer angestellt sind. Es ist demgemäß zu setzen

$$\frac{d\vartheta}{dp} = \frac{d\vartheta}{d\tau}\frac{d\tau}{dp}, \quad \frac{\partial v}{\partial \vartheta} = \frac{\partial v}{\partial \tau}\frac{d\tau}{d\vartheta},$$

und nach (89)

$$\frac{d\tau}{dp} = \mu\left(\frac{\tau_0}{\tau_0 + \tau}\right)^2,$$

wodurch aus (110) wird

$$\gamma_p \mu \left(\frac{\tau_0}{\tau_0 + \tau}\right)^2 \frac{d\vartheta}{d\tau} + \left(v - \vartheta\frac{\partial v}{\partial \tau}\frac{d\tau}{d\vartheta}\right) = 0. \tag{111}$$

Da die Thomsonsche Skala von derjenigen des Gasthermometers in dem Bereiche, auf das sich die Beobachtungen beziehen, nur sehr wenig abweicht, so setzen wir

$$\vartheta = \tau_0 + \tau + \delta, \quad \frac{d\vartheta}{d\tau} = 1 + \frac{d\delta}{d\tau} \tag{112}$$

und betrachten δ als klein neben $\tau_0 + \tau$, $d\delta/d\tau$ als klein neben 1. Demgemäß liefert Gleichung (111), wenn wir noch vorübergehend $\tau_0 + \tau$ in T abkürzen, bei Beschränkung auf die niedrigste Ordnung

$$\begin{aligned} &\mu\tau_0^2\gamma_p + T^2\left(v - (T + \delta)\frac{\partial v}{\partial T}\right) \\ &+ \left(\mu\tau_0^2\gamma_p + T^3\frac{\partial v}{\partial T}\right)\frac{d\delta}{dT} = 0. \end{aligned} \tag{113}$$

Bildet das Gas, auf das sich die Beobachtungen von $d\tau/dp$ beziehen, zugleich die Füllung des Thermometers, und

wird bei letzterem die Volumenänderung bei konstantem Druck gemessen, so ist einfachst

$$(114) \qquad v = v_0(\tau_0 + \tau) = v_0 T,$$

und die vorstehende Gleichung wird, wenn man noch $\mu \tau_0^2 \gamma_p v_0$ in M abkürzt, zu

$$(115) \qquad (M - T^2 \delta) + (M + T^3)\frac{d\delta}{dT} = 0.$$

Die Größe M sollte hierbei vom Druck unabhängig sein, was nach den Interpolationsformeln, welche die Beobachtung an die Hand gibt, nicht erfüllt ist; man wird sich daher bei der Berechnung auf einen bestimmten Druck beschränken müssen, für den Beobachtungen vorliegen. Da obenein die Abhängigkeit der Größe M von der Temperatur unbekannt ist, so muß man die Annäherung $M =$ Konst. einführen. Unter diesen Voraussetzungen besitzt die Gleichung (115) den integrierenden Faktor $1/(M + T^3)^{4/3}$, mit dessen Hilfe man bei Einführung einer Konstanten C zu dem Integral gelangt

$$116) \qquad \frac{\delta}{(M + T^3)^{1/3}} + M\int\frac{dT}{(M + T^3)^{4/3}} = C.$$

Ist M klein neben T^3, so resultiert sehr einfach

$$(117) \qquad \delta = CT + \frac{M}{3\,T^2}.$$

Bei bekanntem M genügt also die Einführung nur eines Fixpunktes, z. B. die Festsetzung $\delta = 0$ für $T = 273$, um die Korrektion δ vollständig zu bestimmen. Da indessen hierbei das Intervall zwischen Eis- und Siedepunkt sich von 100 verschieden ergibt, was unvorteilhaft ist, so wird man passender in dem Wert

$$T = \tau_0 + \tau$$

τ_0 und somit die Lage des absoluten Nullpunktes verfügbar lassen und δ für $\tau = 0$ und für $\tau = 100$ gleich Null setzen.

Was den Wert von M in den obigen Formeln angeht, der die Größe der Abweichungen zwischen der Thomsonschen Temperaturskala und derjenigen des Gasthermometers in erster Linie bestimmt, so ergibt er sich für Luft folgendermaßen.

Nach der Definition ist $M = \mu\tau_0^2\gamma_p/v_0$, oder bei Einführung der Dichte ϱ_0 auch $M = \mu\tau_0^2\gamma_p\varrho_0$. Unter Zugrundelegung der Atmosphäre als Druckeinheit war $\mu = 0{,}275$ gefunden; für absolute Druckeinheiten ist also $\mu = 0{,}275/1{,}013.10^6$. Die spezifische Wärme γ_p ist mechanisch zu messen, sonach also $= 0{,}238\, J = 0{,}238 \cdot 4{,}2.10^7$ zu setzen. Die Dichte ϱ_0 ist auf 0° Celsius und auf den mittleren Druck von 2,34 Atm. zu beziehen, unter dem die Luft bei den Joule-Thomsonschen Versuchen stand; demgemäß ist $\varrho_0 = 0{,}00302$. Hieraus folgt für M etwa der Wert 620. In dem Bereich zwischen $T = 273$ und $T = 373$, auf das sich die Joule-Thomsonschen Versuche allein beziehen, beträgt hiernach δ nur einige Hundertel Grad.

Es sei bemerkt, daß W. Thomson*) eine ausführliche Tabelle für δ mitgeteilt hat, allerdings ohne die Details der Rechnung anzugeben, die bei der Unsicherheit der experimentellen Grundlagen sehr wesentlich sind. Die vorstehende Formel (117) stimmt mit den Thomsonschen Zahlen nicht überein.

---

*) W. Thomson, Papers, T. 1, S. 395.

VI. Abschnitt.

Erweiterung der zweiten Hauptgleichung.

§ 108. Wachstum der Entropie bei gewissen speziellen irreversibeln Prozessen.

Die Ableitung der sogenannten zweiten Hauptgleichung $d\Omega = \vartheta dH$ mit Hilfe der Koppelung zweier entgegengesetzt gerichteter Kreisprozesse auf S. 200 u. f. setzte ganz wesentlich voraus, daß jeder der beiden Kreisprozesse nur umkehrbare Zustandsänderungen enthielt; sie versagte, wenn einer von ihnen in einem beliebig kleinen Teil irreversibel war.

Um für nicht umkehrbare Zustandsänderungen, die von einem zu einem anderen Gleichgewichtszustand verlaufen, trotzdem den Wert von $d\Omega$ zu berechnen, haben wir in § 99 den Weg über die Energiegleichung genommen, der in allen Fällen zum Ziele führt, wo die Energie im Anfangs- und im Endzustand, sowie die bei dem irreversibeln Prozeß aufzuwendende Arbeit angebbar ist.

Indessen hat man versucht, ein direktes Analogon zu der zweiten Hauptgleichung, eine Beziehung für $d\Omega$ aufzufinden, die nicht auf jenen Hilfsmitteln beruht, und man sieht dies in dem zuerst von Clausius*) ausgesprochenen Satze, daß bei irreversibeln Vorgängen, die ein thermisch abgeschlossenes System erfährt, dessen Entropie zunimmt, dem sich als Grenzfall derjenige konstanter Entropie unterordnet.

Die Wichtigkeit eines solchen Satzes erhellt aus der Bedeutung der irreversibeln Prozesse, die nach dem auf S. 104 Gesagten die Regel bilden, während die unendlich

*) Clausius, Pogg. Ann. Bd. 93, S. 481, 1854.

langsam und somit umkehrbar verlaufenden nur einen extremen Idealfall darstellen. Wir wollen ihn uns zunächst dadurch näher bringen, daß wir die wichtigsten speziellen Fälle irreversibler Vorgänge abgeschlossener mechanischer Systeme betrachten, in denen sich die Veränderungen der Entropie nach der oben erörterten Regel wirklich berechnen lassen.

Haben wir z. B. ein mechanisch und thermisch abgeschlossenes körperliches System, in dem mechanische Energie in Wärme umgesetzt wird, z. B. ein komprimiertes Gas, das sich gegen eine Reibung expandiert, so ist der Erfolg einer Änderung (1, 2) eine Steigerung der Temperatur des Systems auf irreversibelm Wege, während $(\Omega_{12} + A_{12})_i = 0$ ist.

Die gleiche Änderung hätte aber durch Entziehung der mechanischen Energie und darauf folgende Wärmezufuhr ohne Arbeitsleistung auf reversibelm Wege bewirkt werden können; dabei hätte gleichfalls $(\Omega_{12} + A_{12})_r = 0$ sein müssen, resp. $(-A_{12})_r = (\Omega_{12})_r$. Da hier die linke Seite positiv, die rechte Seite aber gleich $\int\limits_{(12)} \vartheta\, dH$ und darin jedes Element positiv ist, so muß $H_2 > H_1$, d. h. die Entropie im Endzustande größer als diejenige im Anfangszustande sein.

Ein anderes Beispiel liefert die Wärmeleitung innerhalb eines in seinen Teilen anfänglich verschieden temperierten und nach außen abgeschlossenen Systems. Sind nur zwei Teile vorhanden, die ursprünglich die Temperaturen ϑ_1^0 und ϑ_2^0 besaßen und die schließlich durch gegenseitige Zuleitung die Temperaturen ϑ_1' und ϑ_2' angenommen haben, so ist wiederum bei diesem irreversibeln Prozeß $(\Omega_{12} + A_{12})_i = 0$.

Man kann das Resultat reversibel erreichen, indem man jedem der Körper durch successive Berührung mit einer Reihe nur unendlich wenig verschieden temperierter Wärmereservoire dieselbe Temperaturänderung erteilt. Dabei ist dem System im Ganzen zuzuführen

$$(\Omega_{12})_r = \int\limits_{(12)} \vartheta_1\, dH_1 + \int\limits_{(12)} \vartheta_2\, dH_2 = 0;$$

der Betrag muß verschwinden, da auch $(A_{12})_r = 0$ ist.

Für eine unendlich kleine Temperaturänderung ergibt sich

$$\vartheta_1\, dH_1 + \vartheta_2\, dH_2 = 0,$$

zugleich ist nach der Definition

$$d(H_1 + H_2) = dH,$$

woraus folgt

$$(\vartheta_1 - \vartheta_2)\, dH_2 = \vartheta_1\, dH, \quad (\vartheta_2 - \vartheta_1)\, dH_1 = \vartheta_2\, dH.$$

Ist aber $\vartheta_1 > \vartheta_2$, so ist $dH_2 > 0$, $dH_1 < 0$, also $dH > 0$; die Entropie des Systems nimmt bei Wärmeleitung zu.

Bei den vorstehenden Beispielen war das betrachtete System nach außen vollständig abgeschlossen, also insbesondere auch der von außen wirkende Druck gleich Null oder das Volumen unveränderlich angenommen. Jetzt möge ein homogener Körper betrachtet werden, der sich gegen den Unterdruck p_0 (etwa durch masselose Spiralfedern hervorgebracht), also bei unvollständiger Arbeitsleistung dilatiert. Hier ist für den irreversibeln Vorgang $\bar{d} A_i = -p_0\, dV$, $\bar{d}\Omega_i = 0$; für den reversibeln $\bar{d} A_r = -p\, dV$, $\bar{d}\Omega_r = \vartheta\, dH$, also

$$\vartheta\, dH = (p - p_0)\, dV,$$

dabei $p > p_0$ und $dV > 0$, somit auch $dH > 0$.

Beschränkt man sich auf Systeme, bei denen die Substanz ungeändert bleibt, und die unter allseitig gleichem Druck stehen, so sind die drei Fälle der Reibung, der Wärmeleitung und der Ausdehnung gegen Unterdruck die einzigen bekannten irreversibeln Vorgänge. Die vorstehende Überlegung macht also den erwähnten Satz in der hervorgehobenen Beschränkung sehr wahrscheinlich.

§ 109. Irreversible Kreisprozesse.

Einen allgemeinen Beweis des Satzes für den Fall zweier Unabhängiger hat Clausius in Anknüpfung an die S. 200 reproduzierte Ableitung der zweiten Hauptgleichung gegeben.

War von den beiden gekoppelten und aus denselben beiden Wärmereservoiren gespeisten Kreisprozessen derjenige ohne Index direkt, der mit Index ′ invers ausführbar, so galt nach Formel (3) auf S. 201

$$n(\Omega) - n'(\Omega') = 0, \quad n\Omega_2 - n'\Omega_2' \geq 0,$$

wobei $(\Omega) = \Omega_2 - \Omega_1$, $(\Omega') = \Omega_2' - \Omega_1'$ war, und Ω_2, Ω_2' und Ω_1, Ω_1' die dem oberen und dem unteren Reservoir von den Temperaturen ϑ_2 und ϑ_1 entnommenen resp. zugeführten

Wärmemengen, alle absolut gerechnet, bezeichneten. Aus dieser Formel ergibt sich

$$(118)\qquad \frac{(\Omega)}{\Omega_2} \leqq \frac{(\Omega')}{\Omega_2'} \quad \text{und} \quad \frac{\Omega_1'}{\Omega_2'} \leqq \frac{\Omega_1}{\Omega_2}.$$

Ist der eine der beiden Kreisprozesse umkehrbar, so hat für diesen nach S. 204 das in der letzten Ungleichung auftretende Verhältnis den Wert ϑ_1/ϑ_2. Welcher von den beiden Prozessen aber umkehrbar ist, läßt sich von vornherein nicht feststellen; es gibt direkte und inverse Kreisprozesse, die eine Umkehrung nicht gestatten.

Um dies an einem Beispiel zu zeigen, bemerken wir, daß, wie oben gesagt, ϑ_1 und ϑ_2 die Temperaturen der beiden Wärmereservoire angeben, die oben S. 200 benutzte Vorstellung aber keineswegs verlangt, daß der arbeitende Körper während der Berührung mit dem betreffenden Reservoir die Temperatur desselben besitzt. Er kann vielmehr während der Aufnahme von Wärme beliebig kälter, während der Abgabe beliebig wärmer sein als das Reservoir.

Hieraus folgt aber sofort die Möglichkeit sowohl direkter, wie inverser nicht umkehrbarer Kreisprozesse. Z. B. wird ein direkter Kreisprozeß irreversibel sein, wenn er auf den Adiabaten $b'c'$ und $d'a'$ Gleichgewichtszustände durchläuft, aber auf den Strecken von a' nach b' und von c' nach d' mit Reservoiren von den Temperaturen ϑ_2 und ϑ_1, die je höher und tiefer sind, als die Temperatur des arbeitenden Körpers, in Berührung steht. Fig. 36, in der die Wege $(a'b')$ und $(c'd')$ nach S. 106 aus der Ebene Vp heraustretend zu denken sind, veranschaulicht einen solchen Vorgang, Fig. 37 analog einen inversen von demselben Charakter.

Ist von den beiden gekoppelten Kreisprozessen der direkte reversibel, so gilt nach (118)

$$\frac{\Omega_1'}{\Omega_2'} \leqq \frac{\vartheta_1}{\vartheta_2}, \text{ d. h. } \frac{\Omega_1'}{\vartheta_1} - \frac{\Omega_2'}{\vartheta_2} \leqq 0;$$

ist der inverse reversibel, so

$$\frac{\vartheta_1}{\vartheta_2} \leqq \frac{\Omega_1}{\Omega_2}, \text{ d. h. } \frac{\Omega_2}{\vartheta_2} - \frac{\Omega_1}{\vartheta_1} \leqq 0.$$

Nun sind im ersten Falle Ω_1', $-\Omega_2'$, im zweiten Ω_2, $-\Omega_1$ zugeführte Wärmemengen; wir erhalten also zunächst für

den Fall nur zweier Wärmereservoire

$$\mathsf{S}\,\frac{\bar{d}\,\Omega}{\vartheta} \leqq 0.$$

Diese Gleichung läßt sich auf einen beliebigen irreversibeln Kreisprozeß erweitern, wenn es möglich ist, denselben in der S. 170 resp. 205 erörterten Weise durch zugefügte adiabatische Vorgänge, die ebensowohl reversibel, als irreversibel sein können, in Elementarprozesse von der oben betrachteten Art zu zerlegen.

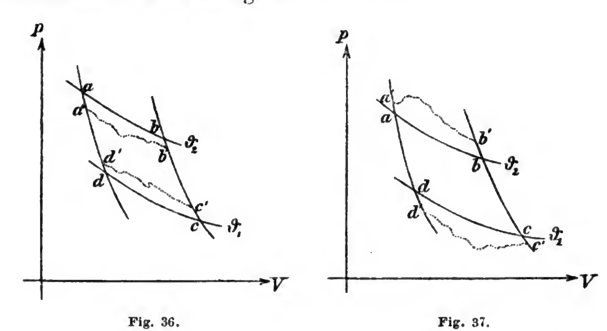


Fig. 36. Fig. 37.

Wir wollen diese Möglichkeit trotz naheliegender Bedenken, die insbesondere darauf beruhen, daß irreversible Vorgänge gar nicht in der Koordinatenebene verlaufen, hier annehmen und erst im nächsten Kapitel, wo es sich um die Verallgemeinerung dieser Betrachtungen auf beliebig viele Variable handelt, die übrigbleibende Schwierigkeit erledigen.

In diesem Falle folgt durch Summation über alle Teilprozesse aus der letzten Gleichung für irreversible Kreisprozesse die Beziehung

$$(119) \qquad \oint \frac{\bar{d}\,\Omega}{\vartheta} \leqq 0,$$

was die Erweiterung der für reversible Prozesse gültigen Formel (13) von S. 206 auf irreversible Kreisprozesse darstellt.

Es mag betont werden, daß die in ihr vorkommenden Temperaturen den Wärmereservoiren angehören, zwischen

denen der Körper arbeitet, aber nicht dem Körper selbst, der im allgemeinen in Berührung mit dem Bad anders und insbesondere inhomogen temperiert sein kann. Ebenso ist in Erinnerung zu bringen, daß bei den irreversibeln Vorgängen endliche Geschwindigkeiten zuzulassen sind, daß aber, um einen periodischen Kreisprozeß zu ermöglichen, diese Geschwindigkeiten sich bei jedem Zyklus wieder herstellen müssen.

Aus der Formel (119) gewinnt man den Satz von dem Wachstum der Entropie bei nicht umkehrbaren Änderungen ohne Wärmezufuhr in folgender Weise. Es enthalte der Kreisprozeß irreversible Vorgänge (also auch endliche Geschwindigkeiten) nur auf einem Zweig (ab), auf dem keine Wärmezufuhr stattfindet; dann fällt dieser Teil aus dem Integral (119) fort; für das übrige ist die Beziehung $\bar{d}\Omega = \vartheta dH$ anwendbar, und die obige Formel liefert sonach, da die Integration von b nach a zu erstrecken ist

(120) $$H_a - H_b \leqq 0, \text{ d. h. } H_a \leqq H_b.$$

Da nun die nicht umkehrbare Änderung von a nach b verläuft, so enthält die letzte Formel in der Tat den fraglichen Satz für den vorausgesetzten Fall, daß der Körper wohl eine Arbeits-, aber keine Wärmezufuhr erfährt.

§ 110. Allgemeinere Betrachtung.

Kürzer und direkter kann man nach dem Grundgedanken von Planck*) das Anwachsen der Entropie bei irreversibeln Prozessen aus dem Thomsonschen Prinzip der Unmöglichkeit eines perpetuum mobile zweiter Art deduzieren, über das auf S. 202 gesprochen ist.

Wir zeichnen in der Vp-Ebene für ein gegebenes körperliches System zwei Adiabaten, die den Parametern H_1 und H_2 entsprechen; dabei sei $H_2 > H_1$. Ferner zeichnen wir eine sie schneidende Energiekurve $E =$ Konst. und markieren die Schnittpunkte gemäß der Figur mit α und β. Wir wollen annehmen, das betrachtete System könne auf einem nicht umkehrbaren Wege $(\alpha\delta\beta)$, also außerhalb der Vp-Ebene von α nach β gelangen, d. h. sich selbst überlassen seine Entropie verkleinern.

*) M. Planck, Über den zweiten Hauptsatz etc. München 1879; Thermodynamik, Leipzig 1897, S. 71 u. f.

Um die Unmöglichkeit eines solchen Prozesses darzutun, betrachten wir einen Kreisprozeß, der aus dem außerhalb der Vp-Ebene verlaufenden Zweig $(\alpha\delta\beta)$, dem Stück der Isotherme $\vartheta = \vartheta_\beta$ von β bis zu dem nach S. 207 stets vorhandenen Schnittpunkt γ mit der Adiabate $H = H_2$ und dem Stück $(\gamma\alpha)$ der Adiabate $(H = H_2)$ besteht. Auf diesen Prozeß können wir die Energiegleichung anwenden, also schreiben

(121) $$(A) + (\Omega) = 0.$$

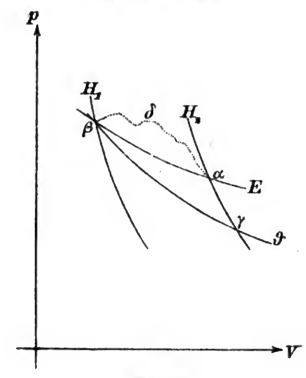


Fig. 35.

Nun ist nach der Definition der Kurven $(\alpha\delta\beta)$ und $(\gamma\alpha)$ die Summe $A_{\alpha\beta} + \Omega_{\alpha\beta} = 0$ und $\Omega_{\gamma\alpha} = 0$; es bleibt also von (121) nur

(122) $$A_{\beta\gamma} + A_{\gamma\alpha} + \Omega_{\beta\gamma} = 0,$$

d. h., da auf $(\beta\gamma)$ der Verlauf umkehrbar ist,

$$A_{\beta\gamma} + A_{\gamma\alpha} + \int_{(\beta\gamma)} \vartheta\, dH = 0.$$

Nach der Annahme soll $H_2 > H_1$ sein; es ist also auch $\int_{(\beta\gamma)} \vartheta\, dH > 0$ und

(123) $$A_{\beta\gamma} + A_{\gamma\alpha} < 0.$$

Hiernach würde der angenommene Kreisprozeß einen Gewinn von Arbeit liefern durch Benutzung nur eines

Wärmereservoires von der Temperatur ϑ_β. Dieses widerstreitet dem Thomsonschen Prinzip von der Unmöglichkeit eines perpetuum mobile zweiter Art. Der Kreisprozeß ist also unmöglich, d. h., das sich selbst überlassene System kann seine Entropie nicht verkleinern, es muß sie entweder bewahren oder vergrößern.

Derselbe Schluß ist anwendbar, wenn das System bei dem irreversibeln Vorgang mechanische (aber nicht zugleich thermische) Einwirkung erfährt. Hier tritt an Stelle von (122) nur

$$(A) + \Omega_{\beta\gamma} = 0,$$

resp. an Stelle von (123)

$$(A) < 0,$$

was bezüglich des Thomsonschen Prinzipes keinen Unterschied macht.

Auf allgemeine Folgerungen aus dem Clausiusschen Satz kommen wir weiter unten zurück, wenn wir über dessen Richtigkeit unter allgemeinen Voraussetzungen aufgeklärt sein werden. Vorläufig betreffen unsere Entwicklungen ausschließlich Körper, deren Zustand durch zwei Unabhängige bestimmt ist.

VII. Abschnitt.

Ein cylindrischer fester Körper unter einseitigem Zug.

§ 111. Allgemeine Beziehungen.

Wie schon früher bemerkt, gelten die Betrachtungen, durch welche die zweite Hauptgleichung abgeleitet ist, ungeändert in allen Fällen, wo es sich um Körper handelt, deren Zustände durch zwei Unabhängige vollständig bestimmt sind, gleichviel, welcher Art diese Variabeln sind. Für andere Unabhängige, als oben benutzt sind, wird insbesondere der zweite Band wichtige Beispiele bringen; um aber die Anwendung der allgemeinen Formeln in einem anderen Falle, als dem allseitig gleichen Druckes schon hier zu zeigen, wollen wir noch kurz auf das Problem eingehen, daß ein cylindrischer Stab außer einer Temperaturänderung einer auf seine Grundflächen ausgeübten Druckkraft P unterliegt, während seine Mantelfläche frei, d. h. dem Druck Null ausgesetzt ist, — ein Fall, der sich zwar als spezieller aus den Betrachtungen des nächsten Abschnittes ergibt, der sich aber in der direkten Behandlung erheblich einfacher gestaltet. Bei hinlänglich großem P gelten die Resultate auch dann, wenn auf die Mantelfläche der Atmosphärendruck wirkt.

Wir wählen als Unabhängige ϑ und P und bezeichnen die Länge des Stabes mit L. Ferner schreiben wir entsprechend zu (55) das Gesetz für L

(124) $$dL = L(\alpha, d\vartheta - \beta, dP),$$

worin $\alpha,$ und $\beta,$ die Moduln der linearen thermischen Dila-

tation und der elastischen einseitigen Kompression bezeichnen, die von a und β verschieden sind. Angenähert ist $a_{,}$ gleich $\frac{1}{3}a$ und häufig $\beta_{,}$ angenähert gleich $\frac{2}{3}\beta$, dividiert durch den Querschnitt Q des Stabes.

Es ergeben sich nun im wesentlichen alle Schlüsse als zulässig, die in §§ 96 und 97 an Formel (55) angeknüpft sind. Zunächst findet sich ohne Heranziehung thermodynamischer Prinzipien analog zu (57)

$$\frac{\partial a_{,}}{\partial P} = -\frac{\partial \beta_{,}}{\partial \vartheta}, \tag{125}$$

die mechanische Änderung des thermischen Moduls steht im Zusammenhang mit der thermischen Änderung des mechanischen Moduls.

Weiter ergibt sich aus (124) die Größe der Druckänderung dP, die nötig ist, um bei gegebenen dL und $d\vartheta$ der inneren Spannung des Stabes das Gleichgewicht zu halten. Insbesondere findet sich, wenn die Länge L konstant gehalten wird, analog zu (58)

$$dP/d\vartheta = a_{,}/\beta_{,}. \tag{126}$$

Um eine Vorstellung von der Größenordnung der durch diese Formel geforderten Druckzunahme zu geben, stellen wir einige Zahlwerte für Metalle zusammen,*) die sich auf Stäbe von 1 cm² Querschnitt beziehen. Der Druck ist in kg-Gewicht ausgedrückt, was mit (technischen) Atmosphären übereinkommt.

Al	$a_{,} = 23{,}1.10^{-6}$,	$\beta_{,} = 1{,}530.10^{-6}$,	$dP/d\vartheta = 15{,}1$,
Fe	$= 11{,}6.10^{-6}$,	$= 0{,}784.10^{-6}$,	$= 14{,}8$,
Ni	$= 13{,}2.10^{-6}$,	$= 0{,}493.10^{-6}$,	$= 26{,}7$,
Ag	$= 19{,}3.10^{-6}$,	$= 1{,}287.10^{-6}$,	$= 15{,}0$.

Die Kräfte sind naturgemäß wesentlich kleiner, als die von einem auf allen Seiten in starre Wände eingeschlossenen Körper entwickelten, für die S. 220 Werte angegeben sind, denn der hier betrachtete Stab kann sich nach den Seiten frei ausdehnen. Immerhin sind die Wirkungen bei Erwärmungen von mehreren hundert Graden und genügend vergrößerten Querschnitten ganz gewaltige, und die erhaltenen Zahlen erklären die von ihnen in der Technik, z. B. zum

*) W. Voigt, Wied. Ann. Bd. 49, S. 697. 1893.

Zusammenziehen klaffender Gebäudeteile gemachten Anwendungen sehr deutlich. Dabei hat man sich zu erinnern, daß bei positivem $a_{,}$ und $\beta_{,}$ negative $d\vartheta$ auch negative dP, und somit, wenn anfangs $P=0$ war, Zugkräfte zur Folge haben.

§ 112. Einführung der Sätze der Thermodynamik.

Für die an dem Stabe geleistete Arbeit $\bar{d}A$ ergibt sich nach der allgemeinen Definition einer Arbeit auf S. 56

$$\bar{d}A = -PdL,$$

woraus für die Längeneinheit folgt

$$\bar{d}a' = -\frac{PdL}{L} = -P(a_{,}d\vartheta - \beta_{,}dP). \tag{127}$$

Vergleicht man dies mit der bei allseitig gleichem Druck geltenden Beziehung

$$\bar{d}a = -p\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}d\vartheta + \frac{\partial v}{\partial p}dp\right),$$

so erkennt man, daß die Formeln des Systems b″) auf S. 214 hier unmittelbare Anwendung finden, wenn man in denselben nur p mit P, $\partial v/\partial\vartheta$ mit $a_{,}$, $\partial v/\partial p$ mit $-\beta_{,}$ vertauscht. Die spezifischen Wärmen sind dann auf die Längeneinheit des Stabes bezogen und mögen ähnlich, wie Arbeits- und Wärmezufuhr, wie Energie und Entropie, durch einen oberen Index ′ von den früheren Symbolen unterschieden werden.

Dem Ausdruck (39) für die aufzuwendende Wärmemenge entspricht hier demgemäß

$$\bar{d}\omega' = \vartheta d\eta' = \gamma' d\vartheta = \gamma'_P d\vartheta - a_{,}\vartheta dP; \tag{128}$$

γ'_P bezieht sich auf die Erwärmung bei konstantem Druck P auf die Endflächen des Stabes und ist im allgemeinen eine Funktion von P und ϑ. Wird die Abhängigkeit von P vernachlässigt, so kann man γ_P mit γ_p vertauschen, da für den Druck $P=0$ der Cylinder unter allseitig gleichem Druck steht.

Aus (128) folgt eine zweite spezielle spezifische Wärme, wenn man dP so bestimmt, wie es sich bei verschwindendem dL ergibt. Hier ist nach (124) $dP = (a_{,}/\beta_{,})d\vartheta$, also ergibt

sich für die spezifische Wärme bei konstanter Stablänge

$$\gamma'_L = \gamma'_P - \frac{a_,^2 \vartheta}{\beta_,}. \tag{129}$$

Dies γ'_L geht dem früher benutzten γ_v parallel, ist aber demselben auch bei Vernachlässigung seiner Abhängigkeit von l und ϑ nicht gleich, da der Stab seitlich frei angenommen ist, sich also transversal beliebig ausdehnen kann. Da γ'_P nach dem oben Gesagten unter gewissen Voraussetzungen direkt beobachtbar ist, so gestattet die Formel (129) die Berechnung von γ'_L, wenn $a_,$ und $\beta_,$ bekannt sind.

Wird der Druck P adiabatisch gesteigert, so ist $\bar{d}\omega' = 0$ zu setzen, woraus für die dP begleitende Temperaturänderung folgt*)

$$d\vartheta = \frac{a_, \vartheta}{\gamma'_P} dP, \tag{130}$$

oder bei Vertauschung von P mit $-S$, wo S nun eine Zugspannung darstellt, auch

$$d\vartheta = -\frac{a_, \vartheta}{\gamma'_P} dS. \tag{131}$$

Eine Vergrößerung der Spannung bewirkt hiernach ein Steigen oder ein Fallen der Temperatur, je nachdem der Stab sich mit steigender Temperatur zusammenzieht oder ausdehnt. Der letztere Fall findet bei Metallen statt; hier gibt eine verstärkte Zugkraft also eine Abkühlung. Der erstere findet sich bei Kautschuk; demgemäß erwärmt sich Kautschuk bei verstärkter Dehnung.**)

Eine sorgfältige quantitative Prüfung der Formel ist u. a. von Haga***) ausgeführt worden, der alle in ihr vorkommenden physikalischen Konstanten an demselben Präparat bestimmte, an dem er die adiabatische Temperaturänderung beobachtete.

Bedenkt man, daß $\gamma'_P = J\varrho Q c_P$ ist, daß ϱQ die Masse m der Längeneinheit des Drahtes darstellt und c_P mit dem beobachtbaren c_p vertauscht werden darf, so hat man statt (131) für die Berechnung auch

---

*) W. Thomson, Edinb. Trans. T. 20, S. 283, 1853.

**) Joule, Phil. Trans. T. 149, S. 91, 1859.

***) Haga, Wied. Ann. Bd. 15, S. 1, 1882. S. auch Wassmuth, Wien. Ber. Bd. 97, S. 52, 1888.

$$d\vartheta = -\frac{a_{,}\vartheta dS}{Jmc_p}.$$

Bei einem Stahldraht wurde z. B. gefunden

$a_{,} = 11{,}6.10^{-6}$, $\vartheta = 290$, $dS = 21{,}7$ kg, $m = 0{,}01405$ kg, $c_p = 0{,}1130$, $d\vartheta = 0{,}1047$; berechnet findet sich $d\vartheta = 0{,}1003$.

Bei einem Neusilberdraht analog

$a_{,} = 13{,}4.10^{-6}$, $\vartheta = 289$, $dS = 17{,}1$ kg, $m = 0{,}01485$ kg, $c_p = 0{,}0962$, $d\vartheta = 0{,}1405$; berechnet ergibt sich $d\vartheta = 0{,}1380$. Die Übereinstimmung ist sehr gut. —

Formel (21) des Systems a) nimmt in unserem Falle die Gestalt an

$$(132) \qquad \bar{d}\omega' = \vartheta d\eta' = \gamma_P' \frac{\partial \vartheta}{\partial L} dL + \gamma_L' \frac{\partial \vartheta}{\partial P} dP;$$

schreibt man nun (124)

$$(133) \qquad d\vartheta = \frac{1}{a_{,}}\left(\frac{dL}{L} + \beta_{,} dP\right),$$

so kann man L und P als Unabhängige einführen und erhält aus (132)

$$(134) \qquad \bar{d}\omega' = \vartheta d\eta' = \frac{\gamma_P'}{a_{,}L} dL + \frac{\gamma_L' \beta_{,}}{a_{,}} dP.$$

Bei einer adiabatischen Kompression wird hiernach, wenn wir den Index η dafür benutzen,

$$(135) \qquad \left(\frac{dL}{LdP}\right)_{\eta} = -\frac{\gamma_L'}{\gamma_P'}\beta_{,} = -\frac{\beta_{,}}{\varkappa_{,}},$$

falls $\varkappa_{,} = \gamma_P'/\gamma_L'$; bei einer isothermischen folgt unter analoger Anwendung des Index ϑ

$$(136) \qquad \left(\frac{dL}{LdP}\right)_{\vartheta} = -\beta_{,}.$$

Das Verhältnis des letzteren zum ersteren Wert ist $\varkappa_{,}$; diese Größe bestimmt sich also unmittelbar als das Verhältnis der isothermischen und der adiabatischen Kompression (oder Dilatation) eines Cylinders bei Ausübung derselben longitudinalen Druck- (oder Zug-) Kraft.

§ 113. Ein Experiment von W. Weber.

Wir schließen hieran die Beschreibung und Theorie eines von W. Weber*) lange vor der Entwicklung der obigen Formeln ausgeführten Experimentes. Eine Metallsaite *ab* (Fig. 38) war mit dem Ende *a* eingeklemmt, während auf das andere *b* ein spannendes Gewicht wirkte. Auf der Mitte der Saite war eine Kugel *k* befestigt, die zwischen zwei Backen *BB* gepreßt werden konnte und in diesem Falle die Saite auch noch in der Mitte festzuhalten gestattete.

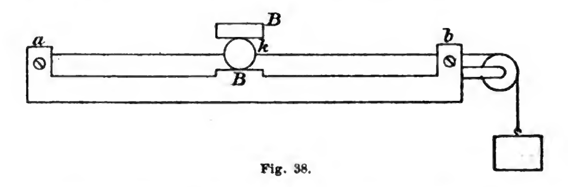


Fig. 38.

Die Saite war ursprünglich mit einer Kraft S_1 gespannt, und in diesem Zustand wurde die Kugel zwischen die Backen geklemmt. Hierauf wurde die Kraft von S_1 in S_2 geändert, und, nachdem abermals Gleichgewicht eingetreten war, die Saite bei *b* gleichfalls befestigt. Jetzt war die Hälfte *ak* von der Länge l_1 mit S_1, die Hälfte *kb* von der Länge l_2 mit S_2 gespannt; beide gaben beim Anschlagen oder Anstreichen Töne mit gewissen Schwingungszahlen n_1 und n_2.

Nun wurde für einen Augenblick die Kugel *k* freigelassen und darauf sofort wieder festgeklemmt. Dabei nahm momentan die Spannung in den beiden Hälften von den jetzigen Längen l_1' und l_2' den gleichen Wert S an; da aber die eine Saitenhälfte dabei einen Zuwachs, die andere eine Verminderung der Spannung erfuhr, so veränderten sich ihre Temperaturen im entgegengesetzten Sinne, und nach Ausgleich derselben mit der Umgebung besaßen die beiden Saitenhälften verschiedene Spannungen S_1', S_2', gaben somit abermals verschiedene Töne mit den Schwingungszahlen n_1' und n_2'.

*) W. Weber, Pogg. Ann. Bd. 33, S. 177, 1830.

Für die Temperaturänderungen der beiden Saitenhälften während des adiabatischen Spannungsausgleiches gilt nach (131)

$$(137)\qquad \begin{aligned} \vartheta_1 - \vartheta &= -\frac{a_{,}\vartheta}{\gamma_p'}(S - S_1), \\ \vartheta_2 - \vartheta &= -\frac{a_{,}\vartheta}{\gamma_p'}(S - S_2). \end{aligned}$$

Dabei bestimmt sich S aus dem Umstand, daß die ganze Länge $L = l_1 + l_2$ vorgeschrieben war, daß also gelten mußte $dl_1 + dl_2 = 0$; nach Gleichung (124), die wir für $P = -S$ und $L = l_h$ $(h = 1, 2)$ schreiben $dl_h = l_h(a_{,}d\vartheta + \beta_{,}dS)$, gilt nämlich

$$(138)\qquad \begin{aligned} & l_1\left(a_{,}(\vartheta_1 - \vartheta) + \beta_{,}(S - S_1)\right) \\ & + l_2\left(a_{,}(\vartheta_2 - \vartheta) + \beta_{,}(S - S_2)\right) = 0. \end{aligned}$$

In dem einfachsten Falle, daß ursprünglich die Saitenhälften, und somit l_1, l_2 einander gleich waren, wird nach (137) u. (138)

$$(S - S_1) + (S - S_2) = 0,$$

also

$$(139)\qquad S = \tfrac{1}{2}(S_1 + S_2),$$

demgemäß

$$(140)\qquad \vartheta_1 - \vartheta = \frac{a_{,}\vartheta}{2\gamma_p'}(S_1 - S_2) = \vartheta - \vartheta_2,$$

und für $l_1 = l_2 = l$

$$(141)\qquad l_1' - l_1 = \tfrac{1}{2}\, l\left(\frac{a_{,}^2\vartheta}{\gamma_p'} - \beta_1\right)(S_1 - S_2) = l_2 - l_2'.$$

Hiermit sind die Daten für den zweiten Zustand bestimmt.

Der Übergang zum dritten geschah bei festgehaltenen Längen l_h' durch Wiederherstellung der Anfangstemperatur ϑ; hierfür gilt nach (124)

$$(142)\qquad a_{,}(\vartheta - \vartheta_1) = \beta_{,}(S - S_1'), \quad a_{,}(\vartheta - \vartheta_2) = \beta_{,}(S - S_2'),$$

wodurch die definitiven Spannungen bestimmt sind. Man erhält nämlich

$$(143)\qquad \begin{aligned} S_1' &= \tfrac{1}{2}\left((S_1 + S_2) + (S_1 - S_2)\frac{a_{,}^2\vartheta}{\beta_{,}\gamma_p'}\right), \\ S_2' &= \tfrac{1}{2}\left((S_1 + S_2) - (S_1 - S_2)\frac{a_{,}^2\vartheta}{\beta_{,}\gamma_p'}\right). \end{aligned}$$

Nun ist nach (129)

$$\frac{a_,^2 \vartheta}{\beta_,} = \gamma_P' - \gamma_L',$$

und, wenn man γ_P'/γ_L' wieder in $\varkappa_,$ abkürzt,

$$\frac{a_,^2 \vartheta}{\beta_, \gamma_P'} = 1 - \frac{1}{\varkappa_,};$$

somit erhält man schließlich

(144) $$S_1' = S_1 - \tfrac{1}{2}(S_1 - S_2)/\varkappa_,, \quad S_2' = S_2 + \tfrac{1}{2}(S_1 - S_2)/\varkappa_,.$$

Die definitiven Spannungen hängen also außer von den Anfangsspannungen nur von dem Verhältnis $\varkappa_,$ der spezifischen Wärmen bei konstanter Spannung und bei konstanter Länge ab.

Die Schwingungszahl n einer Saite bestimmt sich bekanntlich aus der Spannung S, der Dichte der Längeneinheit ϱ' und der Länge L' gemäß der Formel

(145) $$n = \frac{1}{2L'}\sqrt{\frac{S}{\varrho'}};$$

man erkennt also, daß eine Beobachtung der Schwingungszahl der beiden Saitenhälften eine Bestimmung der Größe $\varkappa_,$ ermöglichen würde. W. Weber konnte, außer Besitz der Theorie, eine derartige Folgerung nicht ziehen.

§ 114. Die Edlundschen Versuche. Weitere Ausblicke.

Aus (127) und (128) ergibt sich für das Differential der Energie ε' der Längeneinheit die Formel

(146) $$d\varepsilon' = (\gamma_P' - a_, P)\,d\vartheta - (a_, \vartheta - \beta_, P)\,dP;$$

ist $a_,$ konstant und $\beta_,$ von ϑ unabhängig, etwa gleichfalls konstant, so verlangt die Integrabilitätsbedingung ein von P unabhängiges (etwa gleichfalls konstantes) $\gamma_P' = \gamma_p'$. In diesem speziellsten Falle ergibt sich bei Fortlassung einer Integrationskonstante

(147) $$\varepsilon' = \vartheta\,(\gamma_p' - a_, P) + \tfrac{1}{2}\beta_, P^2.$$

In gleicher Annäherung liefert (128) für die Entropie den Ausdruck

(148) $$\eta' = \gamma_p' \ln(\vartheta) - a, P.$$

Diese Formeln kommen in Betracht bei der Entwicklung der vollständigen Theorie der S. 91 beschriebenen Versuche von Edlund, bei denen ein Draht erst adiabatisch gespannt wurde und sich sodann ohne Arbeits- und Wärmezufuhr, also bei konstanter Energie, zusammenzog. Da es sich auch hierbei nicht um einen Druck, sondern um eine Spannung handelte, wollen wir wieder P mit $-S$ vertauschen, also schreiben

(149) $$\begin{aligned}\eta' &= \gamma_p' \ln(\vartheta) + a, S,\\ \varepsilon' &= \vartheta(\gamma_p' + a, S) + \tfrac{1}{2}\beta, S^2.\end{aligned}$$

Bezeichnen wir die Anfangstemperatur mit ϑ_0, die bei adiabatischer Dehnung erreichte Endtemperatur mit ϑ_1, so ergibt sich für den adiabatischen Prozeß

(150) $$\gamma_p' \ln(\vartheta_0) = \gamma_p' \ln(\vartheta_1) + a, S.$$

Der irreversible Prozeß ging gleichfalls von der Temperatur ϑ_0 aus; ist ϑ_2 seine Endtemperatur, dann gilt

(151) $$\vartheta_0(\gamma_p' + a, S) + \tfrac{1}{2}\beta, S^2 = \vartheta_2 \gamma_p'.$$

Da die Temperaturdifferenzen

$$\vartheta_1 - \vartheta_0 = \tau_1, \quad \vartheta_2 - \vartheta_0 = \tau_2$$

bei dem betrachteten Vorgang sehr klein neben ϑ_0 waren, so können wir die letzten beiden Formeln auch schreiben

(152) $$\begin{aligned}\gamma_p'\tau_1 &= -a, S\vartheta_0,\\ \gamma_p'\tau_2 &= +a, S\vartheta_0 + \tfrac{1}{2}\beta, S^2.\end{aligned}$$

Dies sind die ausführlichen Werte der Temperaturänderungen, für welche in den Formeln (117) und (118) auf S. 92 u. 93 Ausdrücke gegeben sind, die noch die unbekannte Funktion $\Phi_2 - \Phi_1$ enthalten. Die Summe der beiden Gleichungen liefert

$$\gamma_p'(\tau_1 + \tau_2) = \tfrac{1}{2}\beta, S^2,$$

was der Formel (120) a. a. O. entspricht.

Bei der Vergleichung ist zu beachten, daß γ_p', die spezifische Wärme der Längeneinheit in mechanischem Maße,

mit der spezifischen Wärme c_p der Masseneinheit in kalorischem Maße verbunden ist durch die Formel

$$\gamma_p' = J Q \varrho c_p,$$

unter Q den Querschnitt, unter ϱ die Dichte des Stabes verstanden; k in den früheren Formeln nimmt die Stelle von β, in den jetzigen ein. Die Übereinstimmung beider Formelsysteme ist offenbar, ebenso, was die neue Betrachtung, verglichen mit der älteren, weitergehendes liefert. —

Man möchte zunächst glauben, daß die Behandlung, der wir vorstehend und früher die Fälle des einseitigen und des allseitigen Druckes unterworfen haben, auch auf die Probleme der Drillung und der Biegung von Stäben anwendbar sein möchte. Dem ist indessen nicht so. Einerseits verhalten sich die verschiedenen Volumenelemente eines gedrillten oder gebogenen Cylinders verschieden, z. B. sind im ersteren Falle die äußeren stärker deformiert, wie die inneren. Andererseits wirkt eine Temperaturänderung für sich allein nicht drillend oder biegend auf einen homogenen isotropen Stab, und ein direktes Analogon zu den Grundformeln (55) und (124) für allseitig und für einseitig gedrückte Körper existiert nicht. Für die Durchführung derartiger Probleme sind allgemeinere theoretische Hilfsmittel nötig, als wir bisher besitzen; wir werden dieselben im nächsten Kapitel gewinnen.

IV. Kapitel.

Thermodynamik für beliebige mehrvariablige, insbesondere für deformierbare Körper.

I. Abschnitt.

Hilfssätze aus der Mechanik.

§ 115. Die Arbeit äußerer Kräfte an einem deformierbaren Körper.

Auf S. 64 haben wir gezeigt, daß die Bedingung des Gleichgewichtes für ein beliebiges Massensystem dahin formuliert werden kann, daß bei allen virtuellen, d. h. mit den Beschränkungen des Problems vereinbaren Verrückungen die Arbeit sämtlicher wirkender Kräfte verschwinden muß. In Rücksicht auf das S. 73 über die Arbeit an einem kontinuierlichen Körper Gesagte schreiben wir diese Bedingung

(1) $$\delta A_k + \delta A_o + \delta A_i = 0;$$

hierin ist δA_k, die Arbeit der körperlichen Kräfte, gegeben durch

(2) $$\delta A_k = \int (X' \delta x + Y' \delta y + Z' \delta z)\, dk,$$

analog δA_o, die Arbeit der Oberflächenkräfte oder Drucke, dargestellt durch

(3) $$\delta A_o = \int (\overline{X} \delta x + \overline{Y} \delta y + \overline{Z} \delta z)\, do,$$

und δA_i, die Arbeit der inneren Kräfte, steht bei konser-

vativem Charakter derselben mit dem Potential des Körpers auf sich selbst in der Beziehung

$$\delta A_i = - \delta \Phi. \tag{4}$$

Als virtuell betrachten wir bei einem kontinuierlichen Körper alle Verrückungen, die nach Richtung und Größe stetig mit den Koordinaten variieren.

Wir wenden die vorstehenden Ausdrücke (2) und (3) auf ein im Innern eines deformierbaren Körpers gelegenes prismatisches Volumenelement mit den Kanten a, b, c parallel zu den Koordinatenachsen an, dessen Mittelpunkt die Koordinaten x, y, z besitzen möge.

Da es sich um ein Volumenelement und um stetig mit dem Ort variierende Kräfte und Dichtigkeiten handelt, so kann man das Integral (2) in der Weise ausführen, daß man nach Beseitigung des Integralzeichens dk mit abc vertauscht und unter δx, δy, δz die Veränderungen der Koordinaten x, y, z des Mittelpunktes des Volumenelementes, unter X', Y', Z' die Komponenten der körperlichen Kräfte in diesem Punkte versteht. So erhält man

$$\delta A_k = abc\,(X'\delta x + Y'\delta y + Z'\delta z). \tag{5}$$

Das Integral (3) zerfällt in sechs Teile, die sich auf die sechs Flächen des Prismas beziehen. Da es sich nur um Flächenelemente und stetig variierende Drucke handelt, kann man das Integral über jedes Element in der Weise ausführen, daß man nach Beseitigung des Integralzeichens do mit der Größe des betreffenden Elementes vertauscht, für $\overline{X}$, $\overline{Y}$, $\overline{Z}$ den Wert der im Mittelpunkt der betreffenden Fläche wirkenden Druckkraft und für δx, δy, δz den für denselben Punkt geltenden Wert der Verrückungskomponenten einsetzt.

Dabei mag die Richtung der inneren Normale des Flächenelementes, gegen das die Druckkraft wirkt, durch den bezüglichen Index $\pm x$, $\pm y$, $\pm z$ an den Symbolen X, Y, Z der Komponenten angedeutet und außerdem durch den Index $\pm \frac{1}{2}a$, $\pm \frac{1}{2}b$, $\pm \frac{1}{2}c$ die Lage des Elementes gegen den Mittelpunkt x, y, z des Volumenelementes hervorgehoben werden. So erhält man direkt

$$
(6)\qquad
\begin{aligned}
\delta A_o = bc\Big[&(X_{+x}\delta x + Y_{+x}\delta y + Z_{+x}\delta z)_{-\frac{1}{2}a} \\
&\qquad + (X_{-x}\delta x + Y_{-x}\delta y + Z_{-x}\delta z)_{+\frac{1}{2}a}\Big] \\
+ ca\Big[&(X_{+y}\delta x + Y_{+y}\delta y + Z_{+y}\delta z)_{-\frac{1}{2}b} \\
&\qquad + (X_{-y}\delta x + Y_{-y}\delta y + Z_{-y}\delta z)_{+\frac{1}{2}b}\Big] \\
+ ab\Big[&(X_{+z}\delta x + Y_{+z}\delta y + Z_{+z}\delta z)_{-\frac{1}{2}c} \\
&\qquad + (X_{-z}\delta x + Y_{-z}\delta y + Z_{-z}\delta z)_{+\frac{1}{2}c}\Big].
\end{aligned}
$$

Die Druckkomponenten $X_{+x}, X_{-x}, \ldots$, von denen diejenigen mit übereinstimmendem Symbol und Index offenbar normal, die übrigen tangential gegen das Flächenelement wirken, sind hier zunächst für eine bestimmte Lage der Flächenelemente parallel zu den Koordinatenebenen, nämlich für die Begrenzungen des betrachteten Prismas, eingeführt; da wir aber diese Begrenzungen beliebig verschieben können, so haben die Symbole $X_{+x}, X_{-x} \ldots$ an allen Stellen des Körpers einen bestimmten Sinn, z. B. auch im Mittelpunkt x, y, z des Volumenelementes. Gleiches gilt für die Verrückungskomponenten $\delta x, \delta y, \delta z$.

Da es sich nun ausschließlich um stetige Funktionen handelt, so können wir dieselben nach Potenzen der relativen Koordinaten der betreffenden Stellen gegen den Mittelpunkt x, y, z entwickeln und schreiben

$$
(7)\qquad
\begin{aligned}
(X_{+x})_{-\frac{1}{2}a} &= X_{+x} - \tfrac{1}{2}a\frac{\partial X_{+x}}{\partial x} + \ldots, \\
(X_{-x})_{+\frac{1}{2}a} &= X_{-x} + \tfrac{1}{2}a\frac{\partial X_{-x}}{\partial x} + \ldots, \\
\delta x_{+\frac{1}{2}a} = \delta x + \tfrac{1}{2}a\frac{\partial \delta x}{\partial x} + \ldots,\quad & \delta x_{-\frac{1}{2}a} = \delta x - \tfrac{1}{2}a\frac{\partial \delta x}{\partial x} + \ldots,
\end{aligned}
$$

u. s. f. wobei nun die rechts stehenden Ausdrücke sich sämtlich auf den Mittelpunkt des Volumenelementes beziehen.

Beschränken wir uns bei der Entwicklung der rechten Seite von (6) auf die in a, b, c linearen Glieder, so erhalten wir, indem wir nur den Faktor von bc ausschreiben:

$$
(8)\quad \begin{aligned}
\delta A_o = bc\Big[&(X_{+x} + X_{-x})\,\delta x - \tfrac{1}{2} a \frac{\partial (X_{+x} - X_{-x})}{\partial x}\,\delta x \\
&- \tfrac{1}{2} a\,(X_{+x} - X_{-x}) \frac{\partial\,\delta x}{\partial x} \\
&+ (Y_{+x} + Y_{-x})\,\delta y - \tfrac{1}{2} a \frac{\partial (Y_{+x} - Y_{-x})}{\partial x}\,\delta y \\
&- \tfrac{1}{2} a\,(Y_{+x} - Y_{-x}) \frac{\partial\,\delta y}{\partial x} \\
&+ (Z_{+x} + Z_{-x})\,\delta z - \tfrac{1}{2} a \frac{\partial (Z_{+x} - Z_{-x})}{\partial x}\,\delta z \\
&- \tfrac{1}{2} a\,(Z_{+x} - Z_{-x}) \frac{\partial\,\delta z}{\partial x}\Big] \\
&+ ca[\,\ldots\,] + ab[\,\ldots\,].
\end{aligned}
$$

Ein allgemeiner Ausdruck für δA_i läßt sich direkt nicht aufstellen, da das Gesetz der Wechselwirkung zwischen den Massenteilchen eines deformierbaren Körpers unbekannt ist. Wir werden einen Ausdruck aber ableiten können mit Hilfe der an die Spitze gestellten Gleichgewichtsbedingung und mit Hilfe der Überlegung, daß bei allen Verrückungen, welche das Element *abc* undeformiert dislozieren, δA_i verschwinden muß. In der Tat leisten Wechselwirkungen Arbeit nur bei Veränderungen der relativen Lage der bez. Massen, und in dem undeformierten Element behalten alle Teile ihre relativen Lagen bei.

§ 116. Die Bedingungen des Gleichgewichts für innere Punkte.

Die allgemeinste deformationsfreie Dislokation läßt sich bekanntlich in drei Verschiebungen parallel zu den Koordinatenachsen und in drei Drehungen um die Koordinatenachsen zerlegen. Eine solche Verschiebung parallel zur X-Achse ist durch ein beliebiges δx und durch verschwindende $\partial\delta x/\partial x$, $\partial\delta x/\partial y$, $\partial\delta x/\partial z$ und δy, δz gegeben. Bildet man (da hier δA verschwindet) mit diesen Werten die Bedingung $\delta A_k + \delta A_o = 0$, so erhält man

$$bc(X_{+x}+X_{-x})+ca(X_{+x}+X_{-y})+ab(X_{+z}+X_{-z})$$

(9)
$$+abc\left(X'-\tfrac{1}{2}\frac{\partial(X_{+x}-X_{-x})}{\partial x}-\tfrac{1}{2}\frac{\partial(X_{+y}-X_{-y})}{\partial y}-\tfrac{1}{2}\frac{\partial(X_{+z}-X_{-z})}{\partial z}\right)=0.$$

Analoge Formeln liefern Verschiebungen parallel der *Y*- und der *Z*-Achse.

Da dieselben für alle Werte *a*, *b*, *c* erfüllt sein sollen, so ergibt sich aus ihnen einerseits ein Formelsystem von der Gestalt

(10) $X_{+x}+X_{-x}=0,\ X_{+y}+X_{-y}=0,\ Y_{+x}+Y_{-x}=0,\ldots$

andererseits bei Vertauschung von X_{+x} mit $X_x, \ldots$

(11)
$$X'-\left(\frac{\partial X_x}{\partial x}+\frac{\partial X_y}{\partial y}+\frac{\partial X_z}{\partial z}\right)=0,$$
$$Y'-\left(\frac{\partial Y_x}{\partial x}+\frac{\partial Y_y}{\partial y}+\frac{\partial Y_z}{\partial z}\right)=0,$$
$$Z'-\left(\frac{\partial Z_x}{\partial x}+\frac{\partial Z_y}{\partial y}+\frac{\partial Z_z}{\partial z}\right)=0.$$

Das erste Formelsystem ist der Ausdruck der Gleichheit von aktio und reaktio für Druckkräfte, insofern in jeder seiner Gleichungen die beiden parallelen Drucke verbunden auftreten, die auf die Massen diesseits und jenseits eines bestimmten Flächenelementes wirken, und die je von den Massen jenseits und diesseits ausgehen. Das zweite Formelsystem verbindet die körperlichen Kräfte mit den räumlichen Veränderungen der Druckkomponenten und stellt die Gleichgewichtsbedingungen erster Art für innere Punkte des deformierbaren Körpers dar, — nämlich die Beziehungen, welche gelten müssen, damit sich die äußeren Einwirkungen in Bezug auf die Verschiebungen kompensieren.

Eine deformationsfreie Drehung unsres Volumenelementes um die X-Achse ist gegeben durch die Werte

(12) $\delta x=0,\ \delta y=-z\delta l,\ \delta z=+y\delta l,$

wobei δl den Drehungswinkel darstellt; analoge Ausdrücke gelten für Drehungen um die *Y*- und die *Z*-Achse. Bildet man mit ihnen (wegen $\delta A_i=0$) wieder die Bedingung $\delta A_k+\delta A_o=0$, so folgt

(13) $$Y_z - Z_y = 0,\quad Z_x - X_z = 0,\quad X_y - Y_x = 0.$$

Diese Formeln geben die Gleichgewichtsbedingungen zweiter Art für innere Punkte, nämlich die Beziehungen, die erfüllt sein müssen, damit sich die äußeren Einwirkungen in Bezug auf die Drehungen kompensieren.

In den Gleichgewichtsbedingungen für innere Punkte kommen nach dem Vorstehenden von den Drucken nur die sechs Komponenten

$$X_x,\ Y_y,\ Z_z,\ Y_z = Z_y,\ Z_x = X_z,\ X_y = Y_x$$

vor, die wir jederzeit in der vorstehenden Reihenfolge ordnen wollen. Die ersten drei wirken normal, die letzten drei tangential gegen Flächenelemente durch den betrachteten Punkt x, y, z, deren innere (d. h. nach der Seite der Materie, auf welche die Wirkung geschieht, hin liegende) Normalen den Koordinatenachsen parallel sind. Wir werden weiter unten direkt zeigen, daß durch diese sechs Größen die Drucke gegen beliebige andere durch x, y, z gelegte Flächenelemente sich einfach ausdrücken.

§ 117. Einführung der Deformationsgrößen.

Bildet man nun die gesamte äußere Arbeit $\delta A_a = \delta A_k + \delta A_o$ für beliebige Verrückungen (für die δA_i nicht verschwindet), so ergibt sich

(14) $$\delta A_a = -abc\left[X_x \frac{\partial\,\delta x}{\partial x} + Y_y \frac{\partial\,\delta y}{\partial y} + Z_z \frac{\partial\,\delta z}{\partial z} + Y_z\left(\frac{\partial\,\delta y}{\partial z} + \frac{\partial\,\delta z}{\partial y}\right) + Z_x\left(\frac{\partial\,\delta z}{\partial x} + \frac{\partial\,\delta x}{\partial z}\right) + X_y\left(\frac{\partial\,\delta x}{\partial y} + \frac{\partial\,\delta y}{\partial x}\right)\right];$$

wegen $\delta A_k + \delta A_o + \delta A_i = 0$ ist dies zugleich auch gleich $-\delta A_i$, wodurch ein allgemeiner Ausdruck für die Arbeit der innern Kräfte eines deformierbaren Körpers abgeleitet ist.

Die Differentialausdrücke $\partial\,\delta x/\partial x, \ldots (\partial\,\delta y/\partial z + \partial\,\delta z/\partial y), \ldots$ sind nach dem Obigen gleich Null bei den allgemeinsten deformationsfreien Dislokationen des Volumenelementes; sie hängen also ihrerseits von den, die Verrückungen $\delta x, \delta y, \delta z$ begleitenden Deformationen ab.

Über den Zustand, von dem aus diese Verrückungen stattgefunden haben, ist oben keinerlei Festsetzung getroffen

worden; derselbe kann ebensowohl der normale oder natürliche Zustand sein, in dem sich ein endliches Stück des Körpers befinden würde, wenn es keinerlei äußeren Einwirkungen unterläge, als auch ein bereits deformierter Zustand. Im ersteren Falle setzt man kurz

$$(15)\quad \begin{gathered} \frac{\partial \delta x}{\partial x} = x_x, \ \frac{\partial \delta y}{\partial y} = y_y, \ \frac{\partial \delta z}{\partial z} = z_z, \ \frac{\partial \delta y}{\partial z} + \frac{\partial \delta z}{\partial y} = y_z, \\ \frac{\partial \delta z}{\partial x} + \frac{\partial \delta x}{\partial z} = z_x, \ \frac{\partial \delta x}{\partial y} + \frac{\partial \delta y}{\partial x} = x_y \end{gathered}$$

und nennt $x_x, \ldots x_y$, die man stets in dieser Reihenfolge ordnet, die Deformationsgrößen des Körpers an der Stelle x, y, z.

Im letzteren, wichtigeren Falle schreibt man

$$(16)\quad \begin{gathered} \frac{\partial \delta x}{\partial x} = \delta x_x, \ \frac{\partial \delta y}{\partial y} = \delta y_y, \ \frac{\partial \delta z}{\partial z} = \delta z_z, \ \frac{\partial \delta y}{\partial z} + \frac{\partial \delta z}{\partial y} = \delta y_z, \\ \frac{\partial \delta z}{\partial x} + \frac{\partial \delta x}{\partial z} = \delta z_x, \ \frac{\partial \delta x}{\partial y} + \frac{\partial \delta y}{\partial x} = \delta x_y, \end{gathered}$$

um anzudeuten, daß es sich um die Variationen bereits vorhandener Deformationsgrößen handelt. Natürlich haben die $\delta x_x, \ldots$ selbst wiederum den Charakter von Deformationsgrößen.

Hier nimmt dann die Arbeit der äußeren Kräfte an dem Prisma abc die Form an

$$(17)\quad \delta A_a = -\delta A_i = \\ -abc\,[X_x \delta x_x + Y_y \delta y_y + Z_z \delta z_z + Y_z \delta y_z + Z_x \delta z_x + X_y \delta x_y];$$

der Faktor von abc stellt dabei die auf die Volumeneinheit reduzierte Arbeit dar.

§ 118. Weitere Beziehungen zwischen den Druckkomponenten.

Aus dem zuletzt Gesagten ergibt sich nun für die Arbeit der äußeren Kräfte an einem beliebigen Körper der Ausdruck

$$(18)\quad \delta A_a = -\int [X_x \delta x_x + \ldots + X_y \delta x_y]\, dk;$$

benutzt man hierbei die Werte (16) von $\delta x_x \ldots \delta x_y$ und integriert die Klammer unter Benutzung der Formel (31) auf S. 21 durch Teile, so erhält man ersichtlich

$$\delta A_a = \int \Big[\big(\overline{X}_x \cos(n_i, x) + \overline{X}_y \cos(n_i, y) + \overline{X}_z \cos(n_i, z)\big)\, \partial x$$
$$+ \big(\overline{Y}_x \cos(n_i, x) + \overline{Y}_y \cos(n_i, y) + \overline{Y}_z \cos(n_i, z)\big)\, \partial y$$
$$+ \big(\overline{Z}_x \cos(n_i, x) + \overline{Z}_y \cos(n_i, y) + \overline{Z}_z \cos(n_i, z)\big)\, \partial z \Big]$$

(19)
$$+ \int \Big[\left(\frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z}\right) \delta x$$
$$+ \left(\frac{\partial Y_x}{\partial x} + \frac{\partial Y_y}{\partial y} + \frac{\partial Y_z}{\partial z}\right) \delta y$$
$$+ \left(\frac{\partial Z_x}{\partial x} + \frac{\partial Z_y}{\partial y} + \frac{\partial Z_z}{\partial z}\right) \delta z \Big]\, dk.$$

Zieht man die Formeln (11) und (2) heran, so erkennt man, daß das zweite Integral die Arbeit δA_k der körperlichen Kräfte ist; das erste muß somit die Arbeit δA_o der Oberflächenkräfte darstellen, die durch (3) gegeben ist.

Bei dieser Betrachtung ist weder über die Gestalt und die Lage der begrenzenden Oberfläche, noch über die Art der Verrückungen δx, δy, δz eine beschränkende Voraussetzung gemacht; das eben gefundene Integral kann also mit (3) nur dann übereinstimmen, wenn die Faktoren von δx, δy, δz in beiden Ausdrücken gleich sind, d. h., wenn für jedes Oberflächenelement mit der inneren Normalen n_i zwischen den Druckkomponenten die Beziehungen bestehen

$$\overline{X} = \overline{X}_x \cos(n_i, x) + \overline{X}_y \cos(n_i, y) + \overline{X}_z \cos(n_i, z),$$
(20)
$$\overline{Y} = \overline{Y}_x \cos(n, x) + \overline{Y}_y \cos(n_i, y) + \overline{Y}_z \cos(n_i, z),$$
$$\overline{Z} = \overline{Z}_x \cos(n_i, x) + \overline{Z}_y \cos(n_i, y) + \overline{Z}_z \cos(n_i, z).$$

Ist die Oberfläche, auf die sich diese Formeln beziehen, die äußere Begrenzung des Körpers, und sind an ihr die $\overline{X}$, $\overline{Y}$, $\overline{Z}$ vorgeschrieben, so bilden die Formeln eine Ergänzung der früheren Gleichgewichtsbedingungen und entsprechen (11), insofern sie die äußeren Oberflächenkräfte mit den inneren Druckkomponenten verbinden.

Verläuft die Oberfläche beliebig im Innern des Körpers, so sind die $\overline{X}$, $\overline{Y}$, $\overline{Z}$ dort nicht gegeben; in diesem Falle stellt das System (20) nur eine Beziehung zwischen den Drucken dar, die gegen verschieden orientierte Flächenelemente durch denselben Punkt eines Körpers stattfinden.

Dies tritt besonders deutlich hervor, wenn man die Komponenten $\overline{X}$, $\overline{Y}$, $\overline{Z}$ in Rücksicht darauf, daß sie gegen ein Flächenelement mit der inneren Normale n_i, oder kürzer n, wirken, gemäß den für die Bezeichnungen auf S. 266 aufgestellten Grundsätzen durch die Symbole X_n, Y_n, Z_n bezeichnet und die oberen Striche, welche auf die Begrenzung des betrachteten Körpervolumens hinweisen, beseitigt, also das System (20) schreibt

$$
\begin{aligned}
X_n &= X_x \cos(n, x) + X_y \cos(n, y) + X_z \cos(n, z), \\
Y_n &= Y_x \cos(n, x) + Y_y \cos(n, y) + Y_z \cos(n, z), \\
Z_n &= Z_x \cos(n, x) + Z_y \cos(n, y) + Z_z \cos(n, z).
\end{aligned} \tag{21}
$$

Bei Einführung dieser Beziehungen kann man dem System (20) auch die Form geben

$$
\overline{X}_{n_i} = \overline{X}, \quad \overline{Y}_{n_i} = \overline{Y}, \quad \overline{Z}_{n_i} = \overline{Z}, \tag{22}
$$

was nach dem zu (10) Gesagten die Gleichheit von actio und reactio für die gegen die Begrenzungsfläche des Körpers wirkenden Drucke ausdrückt.

§ 119. Deformation von Flächen und Kurven.

Die durch die Formeln (15) definierten, vom Normalzustand aus gerechneten Deformationsgrößen haben einfache und anschauliche Bedeutungen, zu deren Ableitung wir nunmehr übergehen.

Zu dem Punkt x, y, z wählen wir einen Nachbarpunkt x_1, y_1, z_1 mit den relativen Koordinaten ξ, η, ζ. Bei der Deformation des Körpers erleiden beide Punkte Verrückungen mit den Komponenten $\delta x, \delta y, \delta z$ resp. $\delta x_1, \delta y_1, \delta z_1$, und die Differenzen

$$
\delta x_1 - \delta x = \delta \xi, \quad \delta y_1 - \delta y = \delta \eta, \quad \delta z_1 - \delta z = \delta \zeta
$$

stellen die Änderungen der relativen Koordinaten ξ, η, ζ dar. Bei hinreichend kleinen ξ, η, ζ, d. h. in hinreichender Nachbarschaft des Punktes x, y, z gilt aber nach der Stetigkeit von $\delta x, \delta y, \delta z$

$$
\delta x_1 = \delta x + \xi \frac{\partial \delta x}{\partial x} + \eta \frac{\partial \delta x}{\partial y} + \zeta \frac{\partial \delta x}{\partial z}, \text{ u. s. f.,} \tag{23}
$$

also, wenn man in Erweiterung der oben eingeführten Bezeichnungen (15) setzt

(24) $$\frac{\partial\,\delta x}{\partial x} = x_x, \text{ aber } \frac{\partial\,\delta x}{\partial y} = \xi_y, \quad \frac{\partial\,\delta x}{\partial z} = \xi_z \text{ u. s. f.},$$

auch

(25) $$\delta\xi = \xi x_x + \eta \xi_y + \zeta \xi_z, \quad \delta\eta = \xi \eta_x + \eta y_y + \zeta \eta_z,$$
$$\delta\zeta = \xi\zeta_x + \eta\zeta_y + \zeta z_z.$$

Diese Formeln zeigen durch ihre in den Differentialquotienten von δx, δy, δz lineäre Gestalt, daß bei einer Reihe successiver Verrückungen $(\delta x)_h$, $(\delta y)_h$, $(\delta z)_h$ sich die $\delta\xi$, $\delta\eta$, $\delta\zeta$ als die Summen derjenigen $(\delta\xi)_h$, $(\delta\eta)_h$, $(\delta\zeta)_h$ darstellen, die den einzelnen Verrückungen entsprechen, daß sich also auch die Differentialausdrücke $x_x, \xi_y, \xi_z, \ldots$ und somit die Deformationsgrößen einfach summieren, wie dies bereits S. 271 benutzt worden ist.

Für die neuen, d. h. durch die Verrückungen geänderten relativen Koordinaten ξ', η' ζ' gilt wegen $\xi' = \xi + \delta\xi$, $\eta' = \eta + \delta\eta$, $\zeta' = \zeta + \delta\zeta$

(26) $$\begin{aligned} \xi' &= \xi(1 + x_x) + \eta\xi_y + \zeta\xi_z, \\ \eta' &= \xi\eta_x + \eta(1 + y_y) + \zeta\eta_z, \\ \zeta' &= \xi\zeta_x + \eta\zeta_y + \zeta(1 + z_z). \end{aligned}$$

Da zwischen den alten und den neuen Koordinaten hiernach lineär homogene Beziehungen stattfinden, so ergibt sich mit Hilfe bekannter Schlußreihen der analytischen Geometrie der Satz:

Ein System von Massenteilchen in der Nachbarschaft eines Punktes x, y, z des Körpers, welches eine Oberfläche von einem beliebigen (z. B. ersten, zweiten, dritten) Grade erfüllt, wird bei der durch (23) gegebenen Verrückung so disloziert, daß es nach derselben eine Oberfläche von gleichem Grade erfüllt. Diese Deformation ändert sich nicht, wenn man die ursprüngliche Oberfläche in der Umgebung des Punktes x, y, z parallel mit sich verschiebt.

Insbesondere bleiben hiernach Ebenen in der Umgebung des Punktes x, y, z bei der Deformation eben, parallele Ebenen bleiben parallel, ein Parallelepiped behält parallelepipedische Form bei.

Da Kurven analytisch als die Schnittlinien zweier Oberflächen dargestellt werden, so ergibt sich ohne weiteres ein dem vorstehenden ganz analoger Satz für sie, der nicht besonders ausgesprochen zu werden braucht.

Im allgemeinen Falle wechseln die Deformationsgrößen innerhalb eines deformierten Körpers von Ort zu Ort ihre Werte; hier finden auch die oben beschriebenen Deformationen in der Umgebung verschiedener Punkte in verschiedener Weise statt. In dem wichtigen speziellen Falle, daß die Deformationsgrößen im ganzen Innern des Körpers die gleichen Werte besitzen, sind auch die besprochenen Deformationen überall die gleichen, und kann man demnach die betrachteten deformierten Flächen und Kurven innerhalb des Körpers beliebig weit erstrecken.

§ 120. Die Dehnung einer Strecke.

Der Radiusvektor r von dem Punkt x, y, z nach dem Nachbarpunkt x_1, y_1, z_1, gegeben durch

(27) $$r^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2,$$

behält nach den soeben abgeleiteten Resultaten, also bei der Deformation, seine Geradlinigkeit, erleidet aber eine Veränderung δr seiner Länge, gegeben durch

$$r\delta r = \xi\delta\xi + \eta\delta\eta + \zeta\delta\zeta.$$

Dies ist nach (25) gleich

$$r\delta r = \xi^2 x_x + \eta^2 y_y + \zeta^2 z_z$$
$$+ \eta\zeta(\eta_z + \zeta_y) + \zeta\xi(\zeta_x + \xi_z) + \xi\eta(\xi_y + \eta_x),$$

oder nach (15) auch gleich

(28) $$r\delta r = \xi^2 x_x + \eta^2 y_y + \zeta^2 z_z + \eta\zeta y_z + \zeta\xi z_x + \xi\eta x_y.$$

Als **lineäre Dilatation** Δ des Vektors r bezeichnet man das Verhältnis $\delta r/r$, d. h. **die auf die Längeneinheit bezogene Verlängerung**. Führt man die Richtungskosinus

(29) $$\xi/r = \alpha, \quad \eta/r = \beta, \quad \zeta/r = \gamma$$

von r (in seiner ursprünglichen Position gerechnet) ein, so gibt (28)

(30) $$\Delta = \frac{\delta r}{r} = \alpha^2 x_x + \beta^2 y_y + \gamma^2 z_z + \beta\gamma y_z + \gamma\alpha z_x + \alpha\beta x_y.$$

Trägt man $1/\sqrt{\varDelta}$ als Strecke s von dem Punkte x, y, z aus auf der Richtung von r auf, so erfüllen die Endpunkte von s eine zentrische Oberfläche zweiten Grades, deren Gleichung bei Einführung der Koordinaten $a = s\alpha$, $b = s\beta$, $c = s\gamma$ lautet

$$1 = a^2 x_x + b^2 y_y + c^2 z_z + bc y_z + ca z_x + ab x_y.$$

Die Verteilung der linearen Dilatation um einen Punkt ist also symmetrisch in Bezug auf drei zueinander normale Ebenen.

Lag r ursprünglich parallel der X-, der Y- oder der Z-Achse, so nimmt $\varDelta$ je den Wert $\varDelta_{(x)}$, $\varDelta_{(y)}$, $\varDelta_{(z)}$ an, gegeben durch

(31) $$\varDelta_{(x)} = x_x, \quad \varDelta_{(y)} = y_y, \quad \varDelta_{(z)} = z_z.$$

Die Deformationsgrößen x_x, y_y, z_z stellen sonach die linearen Dilatationen für Richtungen parallel zu den Koordinatenachsen dar.

§ 121. Die Veränderung eines Flächenwinkels.

Wir betrachten nunmehr zwei Ebenen in der Nachbarschaft des Punktes x, y, z, deren Gleichungen in den relativen Koordinaten ξ, η, ζ lauten mögen

(32) $$\alpha_h \xi + \beta_h \eta + \gamma_h \zeta = n_h, \quad h = 1, 2.$$

Nach der Deformation sind die Ebenen immer noch eben, aber mit geänderten Positionen; ihre Gleichungen seien jetzt

(33) $$\alpha_h' \xi + \beta_h' \eta + \gamma_h' \zeta = n_h', \quad h = 1, 2;$$

die in ihnen auftretenden Konstanten α_h', β_h', γ_h', n_h' bestimmen sich dadurch, daß die Ebenen in den neuen Lagen durch diejenigen Punkte gehen müssen, nach denen ihre ursprünglichen Schnittpunkte mit den Achsen der ξ, η, ζ bei der Deformation gerückt sind.

Diese Schnittpunkte mögen im ersten Zustand die Koordinaten $(\xi_h, 0, 0)$, $(0, \eta_h, 0)$, $(0, 0, \zeta_h)$, im zweiten Zustand die Koordinaten $(\xi_{h1}, \eta_{h1}, \zeta_{h1})$, $(\xi_{h2}, \eta_{h2}, \zeta_{h2})$, $(\xi_{h3}, \eta_{h3}, \zeta_{h3})$ besitzen; dann müssen die Formeln gelten

(34) $$\begin{aligned} \alpha_h \xi_h &= n_h, & \alpha_h' \xi_{h1} + \beta_h' \eta_{h1} + \gamma_h' \zeta_{h1} &= n_h', \\ \beta_h \eta_h &= n_h, & \alpha_h' \xi_{h2} + \beta_h' \eta_{h2} + \gamma_h' \zeta_{h2} &= n_h', \\ \gamma_h \zeta_h &= n_h, & \alpha_h' \xi_{h3} + \beta_h' \eta_{h3} + \gamma_h' \zeta_{h3} &= n_h'. \end{aligned}$$

Setzt man

$$(35)\qquad \begin{gathered} \alpha_h' - \alpha_h = \delta\alpha_h,\ \beta_h' - \beta_h = \delta\beta_h,\ \gamma_h' - \gamma_h = \delta\gamma_h, \\ n_h' - n_h = \delta n_h \end{gathered}$$

und beachtet, daß nach (25) oder (26)

$$(36)\qquad \begin{aligned} &\xi_{h1} - \xi_h = \xi_h x_x, \quad \eta_{h1} = \xi_h \eta_x, \quad \zeta_{h1} = \xi_h \zeta_x, \\ &\xi_{h2} = \eta_h \xi_y, \quad \eta_{h2} - \eta_h = \eta_h y_y, \quad \zeta_{h2} = \eta_h \zeta_y, \\ &\xi_{h3} = \zeta_h \xi_z, \quad \eta_{h3} = \zeta_h \eta_z, \quad \zeta_{h3} - \zeta_h = \zeta_h z_z \end{aligned}$$

ist, so erhält man nach einer einfachen Umstellung bei Rücksicht auf die Werte von ξ_h, η_h, ζ_h in (34)

$$(37)\qquad \begin{aligned} \delta\alpha_h &= \alpha_h \delta n_h / n_h - (\alpha_h x_x + \beta_h \eta_x + \gamma_h \zeta_x), \\ \delta\beta_h &= \beta_h \delta n_h / n_h - (\alpha_h \xi_y + \beta_h y_y + \gamma_h \zeta_y), \\ \delta\gamma_h &= \gamma_h \delta n_h / n_h - (\alpha_h \xi_z + \beta_h \eta_z + \gamma_h z_z). \end{aligned}$$

Nun ist der Winkel χ zwischen den beiden ursprünglichen Normalen n_1 und n_2, resp. zwischen den beiden Ebenen in der ursprünglichen Lage, gegeben durch

$$(38)\qquad \cos\chi = \alpha_1\alpha_2 + \beta_1\beta_2 + \gamma_1\gamma_2,$$

der Winkel χ' zwischen den neuen Normalen, resp. den neuen Lagen der Ebenen durch

$$(39)\qquad \cos\chi' = \alpha_1'\alpha_2' + \beta_1'\beta_2' + \gamma_1'\gamma_2';$$

es ist somit auch

$$(40)\qquad \begin{aligned} -\sin\chi\,\delta\chi = \alpha_1\delta\alpha_2 + \beta_1\delta\beta_2 + \gamma_1\delta\gamma_2 \\ + \alpha_2\delta\alpha_1 + \beta_2\delta\beta_1 + \gamma_2\delta\gamma_1. \end{aligned}$$

Setzt man hierein die Werte (37), so erhält man sogleich

$$(41)\qquad \begin{aligned} -\sin\chi\,\delta\chi &= (\delta n_1/n_1 + \delta n_2/n_2)\cos\chi \\ &\quad - 2(\alpha_1\alpha_2 x_x + \beta_1\beta_2 y_y + \gamma_1\gamma_2 z_z) \\ &\quad - y_z(\beta_1\gamma_2 + \gamma_1\beta_2) - z_x(\gamma_1\alpha_2 + \alpha_1\gamma_2) - x_y(\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2). \end{aligned}$$

In Bezug auf die Deutung der Quotienten $\delta n_h / n_h = (n_h' - n_h)/n_h$ ist folgendes zu beachten. n_h ist die Länge der ursprünglichen, n_h' diejenige der neuen Normalen auf der Ebene h, aber n_h' ist nicht zugleich die Strecke, in welche sich n_h bei der Deformation verwandelt hat; die

ursprünglich auf n_h befindlichen Massenteilchen können durch die Deformation etwa in die Position n_h'' (Fig. 39) gerückt sein, wobei n_h'' nicht auf der neuen Ebene h normal steht, also auch nicht gleich n_h', sondern gleich $n_h'/\cos(n_h', n_h'')$ ist. Da es sich aber um kleine Winkeländerungen handelt, so darf der Unterschied zwischen n_h' und n_h'' als eine Größe zweiter Ordnung vernachlässigt werden. Hierdurch wird dann $\delta n_h/n_h$ dem in (30) bestimmten $\delta r/r$ gleichwertig, nämlich gleich der lineären Dilatation Δ_h in der Richtung der Normalen n_h. Bezeichnet man noch kurz die Änderung $\delta\chi$ des Winkels zwischen n_1 und n_2 mit ν, so wird aus (41) schließlich

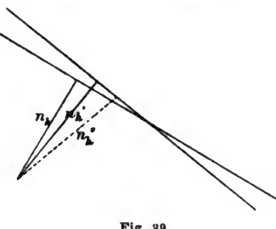


Fig. 39.

$$
(42)\quad \begin{aligned} \nu \sin\chi = {} & 2(\alpha_1\alpha_2 x_x + \beta_1\beta_2 y_y + \gamma_1\gamma_2 z_z) + y_z(\beta_1\gamma_2 + \gamma_1\beta_2) \\ & + z_x(\gamma_1\alpha_2 + \alpha_1\gamma_2) + x_y(\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2) - (\Delta_1 + \Delta_2)\cos\chi. \end{aligned}
$$

Diese wichtige allgemeine Formel, in der für Δ_1 und Δ_2 die aus (30) folgenden Ausdrücke zu setzen sind, wird weiter unten Verwendung finden. Jetzt wollen wir uns nur mit den speziellen Fällen beschäftigen, daß die Normalen n_1, n_2 mit der η-, ζ-, oder mit der ζ-, ξ-, oder mit der ξ-, η-Richtung zusammenfallen, wobei jedesmal $\chi = \frac{1}{2}\pi$ wird; bezeichnen wir die betreffenden Werte von ν durch $\nu_{(x)}$, $\nu_{(y)}$, $\nu_{(z)}$, so ergibt sich

$$
(43)\qquad \nu_{(x)} = y_z, \quad \nu_{(y)} = z_x, \quad \nu_{(z)} = x_y.
$$

Die Deformationsgrößen y_z, z_x, x_y stellen sonach die Vergrößerungen der Winkel zwischen den Ebenen dar, die ursprünglich den Koordinatenebenen parallel waren.

Dabei ist hier, wie überall, von den beiden möglichen Winkeln der in Betracht kommende daraus zu entnehmen, daß er sich auf Null reduzieren muß, wenn die Normalen einander parallel werden. Im anderen Falle würde in dem obigen Satze eine Verkleinerung an die Stelle der Vergrößerung treten.

§ 122. Die Veränderung eines Volumens.

Nach vorstehendem geht bei der Deformation, welche durch die Formel (25) gegeben ist, ein unendlich kleines Parallelepiped in ein solches von andern Seiten und Winkeln über.

Das Volumen eines geschobenen Parallelepipeds von den Seiten l_1', l_2', l_3' und den Winkeln φ_1', φ_2', φ_3' zwischen ihnen ist bekanntlich gegeben durch

$$k' = l_1' l_2' l_3' \sqrt{1 - \cos^2\varphi_1' - \cos^2\varphi_2' - \cos^2\varphi_3' + 2\cos\varphi_1' \cos\varphi_2' \cos\varphi_3'}\,.$$

War das Parallelepiped ursprünglich rechtwinklig, und waren seine Kanten l_1, l_2, l_3 den Koordinatenachsen parallel, so ist

$$l_1' = l_1(1 + x_x), \quad l_2' = l_2(1 + y_y), \quad l_3' = l_3(1 + z_z),$$

und die Kantenwinkel φ_h unterscheiden sich nach dem vorigen Paragraphen nur um Unendlichkleines von $\frac{1}{2}\pi$. Somit ist die Wurzelgröße nur um eine Größe zweiter Ordnung von Eins verschieden, und da $l_1 l_2 l_3 = k$, d. h. gleich dem ursprünglichen Volumen des Parallelepipeds ist, so ergibt obige Formel bis auf Größen zweiter Ordnung exklusive

$$k' = k(1 + x_x + y_y + z_z).$$

Bezeichnet man also die räumliche oder kubische Dilatation $(k' - k)/k$ durch δ, so liefert vorstehendes

(44) $$\delta = x_x + y_y + z_z.$$

Da man jedes Volumen in Parallelepipede zerlegen kann, so ist der erhaltene Wert für jedes unendlich kleine Volumen gültig.

Es mag nochmals daran erinnert werden, daß in dem allgemeinen Fall inhomogener Deformation die Deformationsgrößen $x_x, \ldots x_y$ innerhalb des Körpers von Ort zu Ort wechseln, und daß in diesem Falle die Betrachtungen der letzten vier Abschnitte nur auf unendlich kleine Gebilde Anwendung gestatten, daß sie aber für beliebige Bereiche Gültigkeit gewinnen, wenn $x_x, \ldots x_y$ innerhalb des Körpers konstant sind, die Deformation also homogen ist.

II. Abschnitt.

Die Hauptgleichungen der Thermodynamik für beliebig viele Unabhängige.

---

§ 123. Veränderungen, die bei dem Übergang von zwei zu mehr Variabeln eintreten.

Von den beiden Grundgleichungen der Thermodynamik ist die erste, die Gleichung der Energie, von uns auf S. 76 u. f. ohne alle Beschränkungen bezüglich der Art und der Anzahl der Unabhängigen entwickelt, die zweite aber allein in dem Falle nur zweier Unabhängigen eingeführt worden; es bleibt also vor allen Dingen festzustellen, ob dieser Gleichung in den allgemeineren Fällen ein Analogon entspricht. Hierbei ist nützlich, sich daran zu erinnern, in welcher Hinsicht die Verhältnisse sich bei dem Übergang von zwei zu mehreren Unabhängigen wandeln. Wir haben im vorigen Kapitel Zustandsänderungen betrachtet, die adiabatisch, d. h. ohne Wärmezufuhr verliefen, und haben benutzt, daß solche Änderungen längs kontinuierlicher Kurven stattfinden, deren System die Ebene der Unabhängigen ohne Schnittpunkte erfüllt. Schrieben wir die Gleichung dieser Kurven nach S. 107 $f(V, p) = H$, wobei H den Parameter bezeichnete, so konnten wir nach S. 113 für die Wärmemenge $\bar{d}\Omega$, die zu einer beliebigen Zustandsänderung erforderlich ist, für jeden von zwei Variabeln abhängigen Körper den Ansatz machen

$$\bar{d}\Omega = \varphi(H, \vartheta)\, dH,$$

unter ϑ die Temperatur, unter φ eine zunächst unbekannte Funktion verstanden.

Ein solcher Ansatz ist auf den allgemeinen Fall nicht ohne weiteres übertragbar. Ist z. B. der Zustand des Körpers

durch drei Variable α, β, γ bestimmt, so läßt sich (da $\bar{d}\Omega$ mit $d\alpha, d\beta, d\gamma$ verschwinden muß) jedenfalls für die den Änderungen $d\alpha, d\beta, d\gamma$ entsprechende Wärmemenge schreiben

$$\bar{d}\Omega = \Omega_1 d\alpha + \Omega_2 d\beta + \Omega_3 d\gamma,$$

wobei die Ω_h rechts zunächst unbekannte Funktionen von α, β, γ sind. Adiabatische Zustandsänderungen sind durch die Differentialgleichung

$$0 = \Omega_1 d\alpha + \Omega_2 d\beta + \Omega_3 d\gamma \tag{45}$$

definiert, die im allgemeinen nicht integrabel ist, während die analoge Formel mit zwei Variabeln die Integration stets gestattet.

Da nun ein Integral $f(\alpha, \beta, \gamma) = 0$ der Gleichung (45) eine Fläche in dem Raume (α, β, γ) darstellen würde, auf der jeder Punkt von jedem anderen aus adiabatisch erreicht werden könnte, so ergibt die vorstehende Überlegung in Übereinstimmung mit S. 109, daß bei dem Übergang von zwei zu drei Unabhängigen zwar wegen der stets endlichen Beziehung $\vartheta = F(\alpha, \beta, \gamma)$ Isothermenflächen an die Stelle von Isothermenkurven, aber im allgemeinen nicht zugleich Adiabatenflächen an die Stelle von Adiabatenkurven treten.

Die Differentialgleichung (45) definiert nämlich für jeden Ausgangszustand α, β, γ ein Flächenelement, auf welchem jede unendlich kleine adiabatische Zustandsänderung verläuft, aber die den verschiedenen Ausgangspunkten zugehörigen Elemente schließen sich nicht notwendig zu endlichen Flächen zusammen, sind etwa für zwei benachbarte Ausgangspunkte 1 und 2 um die Verbindungslinie (1, 2) gegeneinander verdreht.

Bei dieser Sachlage ist es also z. B. im allgemeinen ganz unklar, welche Endzustände von einem gegebenen Anfangszustande aus auf adiabatischem Wege erreichbar sind.

Wegen dieses Umstandes sind gewisse Schlußreihen, die in dem Falle zweier Unabhängigen brauchbar und wegen ihrer Anschaulichkeit empfehlenswert waren, in dem allgemeinen Falle nicht mehr zulässig.

§ 124. Verallgemeinerung der zweiten Hauptgleichung.

Wir haben in § 88 bis 90 gezeigt, daß bei jedem umkehrbaren Carnotschen Kreisprozeß, — d. h. bei einer beliebigen geschlossenen Zustandsänderung, während deren ein Körper

abwechselnd in Berührung mit einer höher und mit einer tiefer temperierten Wärmequelle und dazwischen ohne Wärmeaufnahme gehalten wird, — für die ihm aus diesen Wärmereservoiren von der Temperatur ϑ_a und ϑ_b zufließenden Wärmemengen Ω_a und Ω_b die Formel gilt

$$\frac{\Omega_a}{\vartheta_a} + \frac{\Omega_b}{\vartheta_b} = 0. \tag{46}$$

Hierin können Ω_a und Ω_b sowohl positiv wie negativ sein.

Nun wollen wir einen Körper betrachten*), der mit Hilfe von n beliebigen Wärmereservoiren $1, 2, \ldots n$ von den Temperaturen $\vartheta_1, \vartheta_2, \ldots \vartheta_n$ einen Kreisprozeß durchläuft, der umkehrbar oder nicht umkehrbar sein kann. Dabei sei $\vartheta_1 < \vartheta_2 < \ldots < \vartheta_n$, und die entnommenen Wärmemengen heißen $\Omega_1, \Omega_2, \ldots \Omega_n$.

In Erweiterung der Carnot-Clausiusschen Methode der gekoppelten Kreisprozesse denken wir uns $n - 1$ Körper gegeben, die mit Hilfe von je zwei Wärmereservoiren von zwei benachbarten Temperaturen der Reihe $\vartheta_1, \vartheta_2, \ldots \vartheta_n$ umkehrbare Carnotsche Kreisprozesse in einer Richtung ausführen, deren Festsetzung wir uns noch vorbehalten. Bei jedem Umlauf mag der erste Körper aus dem Reservoir 1) die Wärmemenge Ω_1', aus 2) die Wärmemenge Ω_2'', der zweite Körper aus 2) die Menge Ω_2', aus 3) aber Ω_3'' entnehmen u. s. w.

Dabei bestehen nach (46) die Beziehungen

$$\begin{aligned} &\frac{\Omega_1'}{\vartheta_1} + \frac{\Omega_2''}{\vartheta_2} = 0, \\ &\frac{\Omega_2'}{\vartheta_2} + \frac{\Omega_3''}{\vartheta_3} = 0, \\ &\quad \cdots\cdots \\ &\frac{\Omega_{n-1}'}{\vartheta_{n-1}} + \frac{\Omega_n''}{\vartheta_n} = 0. \end{aligned} \tag{47}$$

Die Gesamtbeträge, die den n Reservoiren entzogen werden, sind hiernach

*) Kirchhoff, Wärmelehre, Leipzig 1894, S. 58.

(48)
$$
\begin{aligned}
\Omega_1 &= \varOmega_1 + \varOmega_1', \\
\Omega_2 &= \varOmega_2 + \varOmega_2' + \varOmega_2'', \\
\Omega_3 &= \varOmega_3 + \varOmega_3' + \varOmega_3'', \\
&\cdots\cdots\cdots \\
\Omega_n &= \varOmega_n + \varOmega_n''.
\end{aligned}
$$

Wir wollen uns die $n-1$ Hilfskreisprozesse so geregelt denken, daß einerseits in allen Reservoiren (h) mit Ausnahme des höchsten und des tiefsten die Gesamtentnahmen Ω_h verschwinden, Zufuhr und Entziehung sich also kompensieren, und daß andererseits

(49)
$$\Omega_1 + \Omega_n = 0$$

ist. Dies geht an, da wir $2\,(n-1)$ Wärmemengen verfügbar haben und mit ihnen die vorhandenen Bedingungen, nämlich die $n-1$ Formeln (47), sodann die $n-2$ Beziehungen

(50)
$$\Omega_2 = 0, \quad \Omega_3 = 0, \quad \ldots \quad \Omega_{n-1} = 0$$

und endlich (49) zu befriedigen vermögen.

Wenn diese Anforderungen erfüllt sind, so ist das Resultat des ganzen kombinierten Prozesses wegen

(51)
$$\Omega_1 + \Omega_2 + \ldots \Omega_n = 0$$

ein reiner Wärmetransport zwischen dem höchsten und dem tiefsten Reservoir, ohne Aufwand oder Gewinn von Arbeit, welcher letztere ja nur eintreten kann, wenn die Summe aller Ω_h, d. h. $(\int)\,\bar{d}\varOmega$ größer oder kleiner als Null ist.

Nach dem Clausiusschen Prinzip S. 200 kann ein solcher Wärmetransport nur in der Richtung von dem höher zu dem tiefer temperierten Reservoir stattfinden, d. h., es muß sein

(52)
$$\Omega_n > 0, \quad \Omega_1 < 0.$$

Fassen wir nun die Gleichungen (48) mit den Faktoren $1/\vartheta_1,\ 1/\vartheta_2, \ldots 1/\vartheta_n$ zusammen und beachten die Beziehungen (47) und (50), so erhalten wir

$$\frac{\Omega_1}{\vartheta_1} + \frac{\Omega_n}{\vartheta_n} = \sum \frac{\varOmega_h}{\vartheta_h},$$

oder wegen $\vartheta_1 < \vartheta_n$ und wegen (52)

(53)
$$\sum \frac{\varOmega_h}{\vartheta_h} \leqq 0,$$

wobei das Gleichheitszeichen den möglichen Grenzfall bezeichnet.

Geht man mit der Anzahl n der Reservoire zur Grenze Unendlich über, so verwandelt sich die Summe in ein Integral, und wir erhalten aus (53)

$$(\int)\frac{\bar{d}\Omega}{\vartheta} \leqq 0. \tag{54}$$

Ist der betrachtete Kreisprozeß mit den entgegengesetzten Aufwendungen umkehrbar, so erhält man durch dieselbe Schlußreihe

$$(\int)\frac{\bar{d}\Omega}{\vartheta} \geqq 0,$$

wobei die $\bar{d}\Omega$ dieselben Größen bezeichnen, wie in (54), und die Kombination der beiden Formeln liefert für den beliebigen umkehrbaren Prozeß

$$(\int)\frac{\bar{d}\Omega}{\vartheta} = 0. \tag{55}$$

Wie auf S. 206 bemerkt, ist diese Beziehung die Bedingung dafür, daß $\bar{d}\Omega/\vartheta$ ein vollständiges Differential ist, daß also geschrieben werden kann

$$\bar{d}\Omega = \vartheta dH, \tag{56}$$

unter H eine Funktion aller Unabhängigen verstanden, die auch im allgemeinsten Falle die Entropie genannt wird.

Hiermit ist die zweite Hauptgleichung für beliebige umkehrbare Zustandsänderungen bewiesen und damit zugleich gezeigt, daß es eine endliche Beziehung zwischen den Unabhängigen, nämlich

$$H = \text{Konst.}$$

gibt, welche alle diejenigen Zustände verbindet, zwischen denen umkehrbare Übergänge durch rein mechanische Einwirkungen, also adiabatisch, möglich sind. —

Im vorstehenden haben wir das Clausussche Prinzip zur Anwendung gebracht. Es ist klar, daß man ebenso das S. 202 formulierte Thomsonsche anwenden kann. Hierzu hat man nur die Hilfskreisprozesse so zu leiten, daß

$$\Omega_2 = 0, \quad \Omega_3 = 0, \; . \; . \; . \; \Omega_{n-1} = 0, \quad \Omega_n = 0$$

ist. Diese $n-1$ Gleichungen bestimmen mit (47) alle Ω_h' und Ω_h''. Bei ihrer Erfüllung besteht der ganze Vorgang in einer Umsetzung von Wärme in Arbeit oder umgekehrt. Nach Thomson soll der erstere nicht möglich, also

$$\Omega_1 \leqq 0$$

sein. Verfährt man nun mit dem System (48) wie S. 283 gezeigt, so resultiert

$$\frac{\Omega_1}{\vartheta_1} = \sum \frac{\Omega_h}{\vartheta_h},$$

also auch

$$\sum \frac{\Omega_h}{\vartheta_h} \leqq 0,$$

wodurch Formel (53) zurückgewonnen ist.

Das Thomsonsche Prinzip hat vor dem Claussiusschen das voraus, daß es ohne Weiteres die Anwendung auf isotherme Kreisprozesse gestattet, wo das Claussiussche offenbar zunächst versagt; denn wenn der arbeitende Körper nur aus einem Wärmereservoir gespeist wird, können jene Hilfsprozesse nicht in der oben beschriebenen Weise ausgeführt werden. Dagegen liefert das Thomsonsche Prinzip, welches die Beziehung

$$\oint \bar{d}A \geqq 0$$

verlangt, nach der Energiegleichung hier ohne weiteres das Resultat

$$\oint \bar{d}\Omega \leqq 0;$$

und dies ist die Formel (54) für konstantes ϑ.

§ 125. Reversible Vorgänge mit drei Unabhängigen.

Ehe wir uns den ganz allgemeinen Betrachtungen zuwenden, wird es nützlich sein, einen Fall, der zwischen diesen und dem früheren speziellen Problem liegt, zu erörtern, nämlich die Verhältnisse bei einem Medium, dessen Zustände durch drei Unabhängige bestimmt werden, zu untersuchen. Dieser Fall gestattet noch, ähnlich wie der zweier Unabhängigen, die geometrische Veranschaulichung der Vorgänge und bildet daher die angemessene Brücke zu den komplizierteren, wo auf solche Hilfsmittel verzichtet werden muß.

Wir wählen als eine Variable die absolute Temperatur ϑ und bezeichnen die beiden anderen durch a und b. Um die Vorstellung zu fixieren, können wir uns einen cylindrischen Stab von beliebigem Querschnitte einem gleichförmigen Druck p_1 auf seine Grundflächen und einem unabhängig davon veränderlichen gleichförmigen Druck p_2 auf seine Mantelfläche ausgesetzt denken, während er in seiner ganzen Ausdehnung auf die gleichförmig veränderliche Temperatur ϑ gebracht ist. Hier würden dann etwa p_1 und p_2 die Variabeln a und b vertreten.

Die Zustände eines solchen Körpers können durch die Punkte eines auf ein Koordinatenkreuz a, b, ϑ bezogenen Raumes, Zustandsänderungen durch Kurven in demselben dargestellt werden. Da jede endliche Beziehung zwischen den drei Variabeln eine Fläche darstellt, so gibt es in diesem Falle Flächenscharen konstanter Temperatur, konstanter Energie und konstanter Entropie. Und da auf jeder dieser Flächen geschlossene Kurven verlaufen können, so gibt es hier auch isothermische, isenergetische und adiabatische Kreisprozesse, dergl. bei dem früheren ebenen Problem nicht denkbar waren (s. Fig. 40).

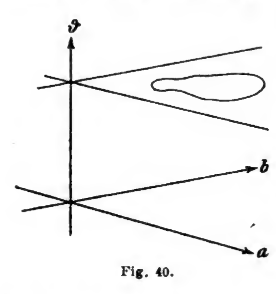


Fig. 40.

Für reversible isothermische und adiabatische Kreisprozesse ist nach (55) jederzeit

$$(\Omega) = (\int) \bar{d}\,\Omega = 0\,, \tag{57}$$

also gemäß der allgemeinen Beziehung $(A) + (\Omega) = 0$ auch

$$(A) = (\int) \bar{d}\,A = 0; \tag{58}$$

für isothermische und für adiabatische Zustandsänderungen muß also sowohl $\bar{d}\Omega$ als $\bar{d}A$ stets ein vollständiges Differential sein, wobei der der Adiabate entsprechende Fall $\bar{d}\,\Omega = 0$ mit eingeschlossen ist.

Ein solcher isothermischer Kreisprozeß einfachster Art würde in dem oben herangezogenen Fall eines Cylinders dadurch zu erzielen sein, daß man den Cylinder (etwa

einen Metalldraht) in einem Flüssigkeitsreservoir ausspannt, so daß einerseits die spannende Kraft, andererseits der Druck der Flüssigkeit variiert werden kann, und das Ganze in ein Flüssigkeitsbad von konstanter Temperatur $\vartheta = \vartheta^0$, z. B. in Eiswasser, eintaucht. Geht man von einem Paar Anfangsdrucke $p_1 = p_1^0$, $p_2 = p_2^0$ (wobei jetzt $p_1 < 0$) aus und steigert zunächst p_1 bei konstantem p_2 bis auf p_1', sodann p_2 bei konstantem p_1 bis auf p_2', läßt dann p_1 bei konstantem p_2 wieder bis auf p_1^0 und schließlich p_2 bei konstantem p_1 bis auf p_2^0 abnehmen, so hat der Metalldraht einen Kreisprozeß von der Form eines Rechteckes in der Ebene $\vartheta = \vartheta^0$ durchlaufen.

Ein adiabatischer Kreisprozeß ist nicht so einfach zu realisieren; man müßte dafür etwa eine Flüssigkeit von sehr geringer thermischer Leitfähigkeit anwenden und die Veränderung hinreichend schnell vornehmen.

Auch die Verwirklichung eines isenergetischen Kreisprozesses bietet Schwierigkeiten; dieselbe verlangt, daß die Zuwendungen an Arbeit und an Wärme sich in jedem Zeitelement kompensieren.

Kreisprozesse aus einer Adiabaten und einer Isothermen, die im Falle zweier Unabhängigen ausgeschlossen waren, können bei drei Unabhängigen ebenfalls vorkommen. Denn da hier Adiabaten- und Isothermen*flächen* existieren, so ergibt die Schnittkurve einer beliebigen Fläche F mit einem aus einer Adiabaten- und einer Isothermenfläche bestehenden Paar (H, ϑ) stets einen Kreisprozeß der genannten Art, wenn nur F die Schnittkurve des Paares (H, ϑ) zweimal schneidet. Fig. 41 sucht diesen Fall zu veranschaulichen. Die Flächen ϑ und F sind als Ebenen, H als Cylinder gezeichnet; die Gerade $(\alpha\,\beta)$ ist die Schnittlinie des Paares (ϑ, F), die Raumkurven $(\alpha\,\gamma\,\beta)$ und $(\alpha\,\delta\,\beta)$ sind die Schnittlinien der Paare (ϑ, H) und (F, H); die Kurve $\alpha\,\beta\,\delta\,\alpha$ stellt einen Kreisprozeß dar, der aus einer Isotherme und einer Adiabate besteht.

Ein Widerspruch mit dem *Thomson*schen Prinzip ist aber nicht vorhanden, weil die Gesamtwärme, die längs $(\alpha\,\beta)$ aufgenommen wird, verschwindet.

Diese Bemerkung ist insofern lehrreich, als sie zeigt, daß das genannte Prinzip, das nach S. 207 bezüglich des Verlaufes der Adiabaten- und Isothermen*kurven* schätzenswerte Auf-

klärung gab, für die entsprechenden Flächen nichts wesentliches zu liefern vermag. Man muß sich hier vielfach auf Plausibilitäten beschränken, also insbesondere z. B. im Falle dreier beliebiger Variabeln α, β, γ annehmen, daß, wie die Temperatur-, so auch die Entropieflächen je ein den ganzen Raum — soweit er physikalische Zustände repräsentiert — erfüllendes System darstellen, daß die Flächen desselben Systems sich nicht schneiden, auch nicht geschlossene Teile enthalten, u. dergl. Ist ϑ oder H mehrwertig, so erfordert die geometrische Darstellung aller möglichen Zustände auch mehrfache Räume.

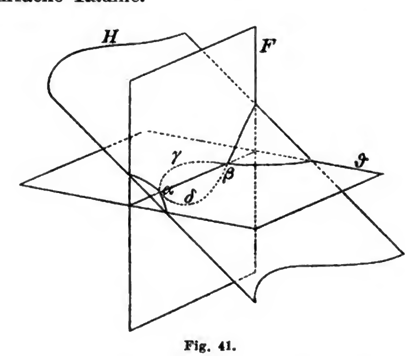


Fig. 41.

Ein allgemeines Resultat gibt unmittelbar die Gleichung $\bar{d}\Omega = \vartheta dH$; denn da man nach derselben die Entropie durch Wärmezufuhr bei konstanter Temperatur auf jeden beliebigen Wert bringen kann, so folgt aus ihr, daß jede Isothermenfläche alle Adiabatenflächen schneiden muß.

§ 126. Übergang zu inhomogen veränderlichen Körpern.

Nach dem Inhalt von § 124 können wir der für alle Arten von Zustandsänderungen gültigen ersten Hauptgleichung

(59) $$dE = \bar{d}A + \bar{d}\Omega$$

für alle umkehrbaren Vorgänge als zweite Hauptgleichung zuordnen die Beziehung

$$\bar{d}\Omega = \vartheta dH. \tag{60}$$

Es bestimmt sich demgemäß für beliebig viele und beliebig geartete Unabhängige Energie und Entropie in einem Zustand (1) durch die Formeln

$$\begin{aligned} E_1 &= E_0 + \int_{(01)} (\bar{d}A + \bar{d}\Omega), \\ H_1 &= H_0 + \int_{(01)} \frac{\bar{d}\Omega}{\vartheta}, \end{aligned} \tag{61}$$

in denen E_0 und H_0 die in einem Normalzustand (0) beliebig vorgeschriebenen Werte von E und H bezeichnen, und die Integrale über einen beliebigen Weg (der bei H reversibel sein muß, bei E irreversibel sein kann) von diesem Normalzustand (0) zu dem bestimmten Zustand (1) zu erstrecken sind.

Da der Weg des zweiten Integrals reversibel sein muß, so erscheint es zunächst zweifelhaft, ob die Entropie für ganz beliebige Zustände eines Körpers definiert ist, denn es wären Zustände denkbar, die sich überhaupt nicht auf reversiblem Wege von dem Normalzustand (0) erreichen lassen. Indessen ist ein Anhalt für die Existenz solcher Zustände bisher nicht vorhanden, und wir betrachten die Definition daher als eine allgemeine.

Die Formeln $E =$ Konst., $\vartheta =$ Konst. und $H =$ Konst. bestimmen Scharen von Zuständen, die entweder ohne allen äußeren Aufwand (d. h. im allgemeinen bei sich kompensierenden Aufwendungen an Arbeit und an Wärme) oder bei konstanter Temperatur oder ohne Wärmezufuhr ineinander überführbar sind und die geometrische Gebilde höherer Dimension erfüllen, welche man jetzt als Isenergeten, Isothermen und Adiabaten oder Isentropen zu bezeichnen hat. Auf jedem dieser Gebilde sind Kreisprozesse möglich, die spezielle Eigenschaften besitzen; insbesondere sei daran erinnert, daß wegen des Verschwindens von (A) für isothermische und adiabatische Kreisprozesse $\bar{d}A$ für beliebige isothermische und adiabatische Veränderungen ein vollständiges Differential sein, also ein Potential besitzen muß.

In dem allgemeinen Fall von Körpern, deren Zustand örtlich nach der Stetigkeit variiert, muß man die Formeln auf ein Massen- oder Volumenelement anwenden, innerhalb dessen der Zustand als konstant angesehen werden kann. Dabei kommt in Betracht, daß Gravitationswirkungen innerhalb eines Volumenelementes jederzeit verschwindend kleinen Einfluß haben, daß also, selbst wenn man dergleichen zuläßt, die Proportionalität der Beträge von Energie und Entropie, der Aufwendungen an Arbeit und Wärme mit der Masse sicher ist. Man kann deshalb mit den auf die Masseneinheit bezogenen spezifischen Größen rechnen, die in (15) auf S. 210 definiert sind, und eventuell Gravitationswirkungen allein in den äußeren Kräften zum Ausdruck bringen.

Auch der Fall bewegter Körper läßt sich einbeziehen, wenn nach Beseitigung der Schwerpunkts- und Rotationsgeschwindigkeit jedes Volumenelementes in demselben nur unendlich kleine Deformationsgeschwindigkeiten zurückbleiben, das Element sich also in seinem inneren Verhalten nur unmerklich von einem im Gleichgewicht befindlichen unterscheidet.

In dem Fall deformierbarer fester Körper, der für uns in erster Linie in Betracht kommt und bei dem es sich um äußerst kleine Deformationen handelt, ändern sich die Volumina so wenig, daß diese Änderung nur da zu berücksichtigen ist, wo es sich um die Differenzen zwischen den Größen desselben Volumens in verschiedenen Zuständen handelt. Demgemäß kann man die Änderung dann stets vernachlässigen, wenn der Absolutwert des Volumens auftritt, den ein Massenelement einnimmt; hierauf beruht, daß man Energie und Entropie, Zuwendung von Arbeit und Wärme ebensowohl auf die Volumen-, als auf die Masseneinheit beziehen kann.

Das erstere ist in dem Fall deformierbarer Körper deshalb vorzuziehen, weil nach (17) die Arbeit der äußeren Kräfte an einem Volumenelement diesem letzteren proportional ist. Wir setzen demgemäß in diesem Kapitel

$$(62) \qquad E = V\varepsilon', \quad H = V\eta', \quad \bar{d}A = V\bar{d}\alpha', \quad \bar{d}\Omega = V\bar{d}\omega',$$

wo sich nunmehr die statt der früheren ε, η, $\bar{d}\alpha$, $\bar{d}\omega$ eingeführten ε', η', $\bar{d}\alpha'$, $\bar{d}\omega'$ auf die Volumeneinheit be-

ziehen, und schreiben demgemäß die beiden Hauptgleichungen in der Form

(63) $$d\varepsilon' = \bar{d}\alpha' + \bar{d}\omega', \quad \bar{d}\omega' = \vartheta d\eta'.$$

Im Anschluß hieran ist es vorteilhaft, auch die spezifischen Wärmen nicht mehr wie früher auf die Massen-, sondern auf die Volumeneinheit zu beziehen; wir führen demgemäß als spezifische Wärme γ' der Volumeneinheit die durch

(64) $$\gamma' = \frac{\vartheta d\eta'}{d\vartheta} = \frac{\bar{d}\omega'}{d\vartheta}$$

definierte Größe ein.

§ 127. Entwicklung der Hauptgleichungen für beliebige Unabhängige.

Über die Unabhängigen wollen wir aus bestimmten Gründen noch nicht vollständig verfügen; wir werden im zweiten Bande sehen, wie trotz der Beschränkung auf deformierbare Körper hier noch verschiedene Fälle möglich sind. Eine Variable wollen wir mit der absoluten Temperatur identifizieren, die anderen aber allgemein mit $x_1, x_2, \ldots x_n$ bezeichnen. Unter h verstehen wir stets eine der Zahlen 1 bis n und unter dem Summenzeichen Σ, falls nichts anderes ausdrücklich bemerkt ist, die Summe über die Indizes h von 1 bis n.

Unter Benutzung dieser Bezeichnungen haben wir z. B.

(65) $$d\varepsilon' = \frac{\partial \varepsilon'}{\partial \vartheta} d\vartheta + \sum \frac{\partial \varepsilon'}{\partial x_h} dx_h,$$

(66) $$d\eta' = \frac{\partial \eta'}{\partial \vartheta} d\vartheta + \sum \frac{\partial \eta'}{\partial x_h} dx_h,$$

(67) $$\bar{d}\alpha' = \Theta d\vartheta - \Sigma X_h dx_h,$$

wobei $+\Theta$, $-X_1$, $-X_2, \ldots$ analog wie die Ω_1, $\Omega_2, \ldots$ auf S. 281 zunächst unbestimmte Funktionen aller Unabhängigen sind. Bezüglich ihrer physikalischen Bedeutung ist klar, daß $-X_i dx_i$ die Arbeit darstellt, welche zu alleiniger Veränderung von x_i erforderlich ist. Hat x_i den Charakter einer Koordinate, dann ist nach der allgemeinen

Definition einer Arbeit auf S. 55 und 56 X_i diejenige (auf die Volumeneinheit bezogene) Kraftkomponente, welche auf die Verkleinerung von x_i hinwirkt; besitzt x_i einen anderen Charakter, so bestimmt sich die Natur von X_i durch die Dimensionalgleichung $[\bar{d}a'] = ml^{-1}t^{-2}$. $\Theta d\vartheta$ ist die Arbeit, die erforderlich ist, um bei konstanten $x_1, x_2, \ldots$ die Temperatur ϑ zu steigern.

Es mag betont werden, daß eine Arbeit der letzteren Art uns bereits in dem einfachsten Falle eines unter allseitig gleichem Drucke stehenden Körpers begegnet ist. Dort war die auf die Masseneinheit bezogene Arbeit gegeben durch $\bar{d}a = -p dv$, oder bei Einführung von p und ϑ als Unabhängigen durch

$$\bar{d}a = -p\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta} d\vartheta + \frac{\partial v}{\partial p} dp\right),$$

welcher Ausdruck der Formel (67) für $\bar{d}a'$ durchaus parallel geht; p steht hier an Stelle von x dort.

Dieser Vergleich, der die Bedeutung der Größe Θ veranschaulicht, lehrt zugleich noch etwas anderes. Es lassen sich im allgemeinen die Unabhängigen $a, b, c, \ldots$ so wählen, daß $\Theta = 0$ ist, d. h., daß aus dem Ausdruck für die Arbeit das in $d\vartheta$ multiplizierte Glied verschwindet. Diese Systeme Unabhängiger liefern demgemäß, wie sich zeigen wird, allgemeine Formeln von besonderer Einfachheit.

Setzen wir die Ausdrücke (65) bis (67) in die Energiegleichung (63^1) ein und bedenken, daß die $d\vartheta$, dx_1, dx_2, ... voneinander unabhängig vorgeschrieben werden können, so können wir sie in das Formelsystem zerlegen

$$(68) \qquad \frac{\partial \varepsilon'}{\partial \vartheta} = \Theta + \vartheta \frac{\partial \eta'}{\partial \vartheta}, \quad \frac{\partial \varepsilon'}{\partial x_h} = -X_h + \vartheta \frac{\partial \eta'}{\partial x_h},$$

wobei, wie oben gesagt, für h jeder Wert von 1 bis n zu setzen ist. Aus diesen Formeln lassen sich durch Elimination von ε' oder η' neue Gleichungen bilden, die wir hier aber noch nicht aufführen wollen.

Aus der Formel (64) folgt gemäß (66)

$$\gamma' = \vartheta\left(\frac{\partial \eta'}{\partial \vartheta} + \sum \frac{\partial \eta'}{\partial x_h} \frac{dx_h}{d\vartheta}\right),$$

wobei die $dx_h/d\vartheta$ sich durch die Änderungen der x_h be-

stimmen, welche die Erwärmung begleiten, also nicht Differentialquotienten im gewöhnlichen Sinne darstellen.

Unter den verschiedenen spezifischen Wärmen γ' nimmt eine ausgezeichnete Stellung diejenige ein, die sich auf ungeänderte x_h, also auf verschwindende dx_h, bezieht. Bezeichnen wir dieselbe mit γ'_x, so gilt nach der letzten Gleichung

$$\gamma'_x = \vartheta \frac{\partial \eta'}{\partial \vartheta}, \tag{69}$$

und die allgemeine Formel für γ' nimmt die Gestalt an

$$\gamma' = \gamma'_x + \vartheta \sum \frac{\partial \eta'}{\partial x_h} \frac{d x_h}{d \vartheta}. \tag{70}$$

Der spezifischen Wärme γ'_x kann man als zweiten speziellen Fall eine spezifische Wärme γ'_X gegenüberstellen, welche sich auf eine Erwärmung bei konstanten X_h, also bei verschwindenden dX_h, bezieht. Ihr Wert folgt aus (70), wenn man darin die Werte $dx_h/d\vartheta$ einsetzt, die sich aus den Gleichungen $dX_h = 0$, d. h. aus

$$\frac{\partial X_h}{\partial \vartheta} d\vartheta + \frac{\partial X_h}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial X_h}{\partial x_2} dx_2 + \ldots = 0$$

für alle h ergeben.

§ 128. Das erste thermodynamische Potential.

Führt man in die Gleichungen (68) die Hilfsgröße*)

$$\varepsilon' - \vartheta \eta' = \xi' \tag{71}$$

ein, so ergibt sich

$$\frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta} = \Theta - \eta', \quad \frac{\partial \xi'}{\partial x_h} = -X_h, \tag{72}$$

also

$$d\xi' = (\Theta - \eta') d\vartheta - \Sigma X_h dx_h, \tag{73}$$

und bei Einsetzung dieser Ausdrücke in (67)

$$\bar{d}a' = \eta' d\vartheta + d\xi',$$

wobei $d\xi'$ die ganze Änderung von ξ' infolge der Variationen $d\vartheta$, dx_1, dx_2, ... bezeichnet.

*) Gibbs, l. c.

Die letzte Formel für $\bar{d}a'$ geht der Gleichung (46^1) auf S. 215 vollständig parallel und gestattet die gleichen Folgerungen. Insbesondere wird für isothermische Veränderungen ($d\vartheta = 0$)

$$(74) \qquad (\bar{d}a')_\vartheta = d_\vartheta \xi',$$

somit also die Änderung der Hilfsfunktion ξ' der zugeführten Arbeit gleich. Wegen dieser Beziehung hat man ξ' das (erste) thermodynamische Potential oder auch die freie Energie der Volumeneinheit genannt.

Aus (72) gewinnt man durch Elimination von ξ' merkwürdige reziproke Beziehungen zwischen den X_h allein, resp. zwischen ihnen und Θ, sowie η'. Es gilt nämlich

$$(75) \qquad \frac{\partial X_h}{\partial x_k} = \frac{\partial X_k}{\partial x_h},$$

und

$$(76) \qquad \frac{\partial X_h}{\partial \vartheta} = \frac{\partial(\eta' - \Theta)}{\partial x_h}.$$

Ferner liefert das Einsetzen des Ausdruckes für η' aus (72^1) in (71) für die Energie ε' der Volumeneinheit den Wert

$$(77) \qquad \varepsilon' = \xi' + \vartheta\left(\Theta - \frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta}\right).$$

Der allgemeine Ausdruck (70) für die spezifische Wärme γ' nimmt nach (76) die Gestalt

$$(78) \qquad \gamma' = \gamma'_x + \vartheta \sum \left(\frac{\partial \Theta}{\partial x_h} + \frac{\partial X_h}{\partial \vartheta}\right)\frac{dx_h}{d\vartheta}$$

an, und für γ'_x folgt aus (69) und (72^1)

$$(79) \qquad \gamma'_x = \vartheta\left(\frac{\partial \Theta}{\partial \vartheta} - \frac{\partial^2 \xi'}{\partial \vartheta^2}\right).$$

Die Elimination von ξ' mit Hilfe der Beziehungen (72) für X_h liefert Reziprozitätssätze von dem Typus

$$(80) \qquad \frac{\partial \gamma'_x}{\partial x_h} = \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{\partial \Theta}{\partial x_h} + \frac{\partial X_h}{\partial \vartheta}\right).$$

Um aus (78) γ'_X zu bestimmen, d. h., um diejenigen Werte $dx_h/d\vartheta$ zu berechnen, welche verschwindenden dX_h

entsprechen, kann man so verfahren, daß man nach den Formeln (72^2), d. h. aus $\partial \xi' / \partial x_h = - X_h$, die Unabhängigen x_h durch ϑ und die X_h ausdrückt und dann die Differentialquotienten $\partial x_h / \partial \vartheta$ bei konstanten X_h bildet. Diese Ausdrücke sind offenbar mit den gesuchten $(dx_h/d\vartheta)_{dX_h=0}$ identisch.

Um dies Verhältnis ganz klar zu stellen, kann man den aus (78) für γ'_X folgenden Wert schreiben:

(81) $$\gamma'_X = \gamma'_x + \vartheta \sum \left(\frac{\partial \Theta}{\partial x_h} + \frac{\partial X_h}{\partial_x \vartheta} \right) \frac{\partial x_h}{\partial_X \vartheta},$$

wobei in $\partial X_h / \partial_x \vartheta$ X_h durch ϑ und die x_h, dagegen in $\partial x_h / \partial_X \vartheta$ x_h durch ϑ und die X_h ausgedrückt zu denken ist.

§ 129. Das zweite thermodynamische Potential.

Bei den vorstehenden Entwicklungen waren neben ϑ die x_h als Unabhängige geführt. Man geht leicht zu einem System Variabeln, bestehend aus ϑ und den X_h, über, indem man in ξ' die x_h nach den Formeln (72) durch ϑ und die X_h ausgedrückt denkt und die Funktion

(82) $$\xi' + \Sigma X_h x_h = \zeta',$$

das zweite thermodynamische Potential, betrachtet. Hier wird

$$d\xi' + \Sigma (X_h dx_h + x_h dX_h) = d\zeta',$$

und nach (73) folgt daraus

(83) $$(\Theta - \eta') d\vartheta + \Sigma x_h dX_h = d\zeta',$$

also

(84) $$\frac{\partial \zeta'}{\partial \vartheta} = \Theta - \eta', \quad \frac{\partial \zeta'}{\partial X_h} = + x_h.$$

An diese Formeln kann man nun dieselben Überlegungen anknüpfen, wie an die entsprechenden (72). Es ist nicht nötig, deren Resultate ausführlich anzugeben; nur eine Bemerkung sei gemacht, um Mißverständnissen vorzubeugen.

Es gilt analog zu (66)

(85) $$d\eta' = \frac{\partial \eta'}{\partial \vartheta} d\vartheta + \sum \frac{\partial \eta'}{\partial X_h} dX_h,$$

also nach (64)

(86) $$\gamma' = \vartheta\left(\frac{\partial\eta'}{\partial\vartheta} + \sum \frac{\partial\eta'}{\partial X_h}\frac{dX_h}{d\vartheta}\right)$$

und demgemäß auch

(87) $$\gamma'_X = \vartheta\,\frac{\partial\eta'}{\partial\vartheta}.$$

Diese Beziehung scheint im Widerspruch mit (69) zu stehen. Es ist indessen zu bemerken, daß die in diesen beiden Formeln auftretenden Differentialquotienten $\partial\eta'/\partial\vartheta$ ganz verschiedene Bedeutung haben. In (69) ist η' eine Funktion der x_h und ϑ, in (87) eine solche der X_h und ϑ; es wäre also ausführlicher und unzweideutig zu schreiben

$$\gamma'_x = \vartheta\,\frac{\partial\eta'}{\partial_X\vartheta}, \quad \gamma'_X = \vartheta\,\frac{\partial\eta'}{\partial_x\vartheta}$$

oder $$\gamma'_x = \vartheta\,\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\Theta - \frac{\partial\xi'}{\partial\vartheta}\right), \; \gamma'_X = \vartheta\,\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\Theta - \frac{\partial\zeta'}{\partial\vartheta}\right).$$

III. Abschnitt.

Thermodynamik elastischer Körper.

---

§ 130. Die allgemeinen Formeln.

Die im vorigen Abschnitte entwickelten allgemeinen Formeln finden ihre wichtigste Anwendung in dem Falle eines deformierbaren, insbesondere eines vollkommen elastischen Körpers.*) Hier ist nach (17) die auf die Volumeneinheit bezogene äußere Arbeit $\bar{d}a'$ (die wir, wie früher, ohne Index a führen wollen) lineär in den Differentialen der Deformationsgrößen, die sich hierdurch als Unabhängige erweisen, und deren Faktoren stellen das Negative der Druckkomponenten gegen Flächenelemente normal zu den Koordinatenachsen dar.

Die in § 115 u. f. benutzten Bezeichnungen der Druckkomponenten mit $X_x, \ldots X_y$ und der Deformationsgrößen mit $x_x, \ldots x_y$ sind außerordentlich anschaulich und daher bei der Entwicklung der Grundformeln bevorzugt. Im weiteren Fortgang, wo es sich häufig um symmetrisch gebaute Summen über Glieder ersten oder zweiten Grades in diesen Größen handelt, bei denen nicht sowohl die physikalische Bedeutung, sondern vielmehr die Stellung der einzelnen in der Reihe der sechs verwandten $X_x, \ldots X_y$ oder $x_x, \ldots x_y$ besonders ins Auge zu fassen ist, empfiehlt sich die Benutzung einer andern Bezeichnung, welche diese Stellung sofort erkennen läßt und die Anwendung der gewöhnlichen Summenzeichen gestattet. Wir werden demgemäß weiterhin die im vorigen

*) W. Thomson, Quart. Journ. of Math., T. 1, S. 57, 1857; Schiller, Journ. d. russ. phys. Ges., Bd. 11, S. 6, 1879; Planck, Gleichgewichtszustände isotroper Körper, München, 1880; W. Voigt, Wied. Ann. Bd. 36, S. 743, 1889.

Abschnitt benutzten allgemeinen Symbole X_h und x_h beibehalten, nur ihre Anzahl auf sechs normiert annehmen, und also unter

$$x_1,\ x_2,\ x_3,\ x_4,\ x_5,\ x_6 \text{ und } X_1,\ X_2,\ X_3,\ X_4,\ X_5,\ X_6$$

weiterhin speziell verstehen

$$x_x,\ y_y,\ z_z,\ y_z,\ z_x,\ x_y \text{ und } X_x,\ Y_y,\ Z_z,\ Y_z,\ Z_x,\ X_y.$$

Für die auf die Einheit des Volumens bezogene Arbeit erhalten wir dann nach (17)

$$\bar{d}a' = -\Sigma X_h\, dx_h,\quad h = 1, 2, \ldots 6, \tag{88}$$

ein Ausdruck, der mit (67) bis auf das fehlende Θ übereinstimmt. Bei Benutzung der Deformationsgrößen als unabhängiger Variabeln enthält also die Arbeit kein mit $d\vartheta$ proportionales Glied, und wir können die allgemeinen Formeln des vorigen Abschnittes unmittelbar in der hierdurch vereinfachten Gestalt übernehmen.

Insbesondere gilt bei Einführung des ersten thermodynamischen Potentiales $\varepsilon' - \vartheta\eta' = \xi'$ nach § 128 das Folgende:

$$\frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta} = -\eta',\quad \frac{\partial \xi'}{\partial x_h} = -X_h; \tag{89}$$

ferner

$$\frac{\partial X_h}{\partial x_k} = \frac{\partial X_k}{\partial x_h},\quad \frac{\partial X_h}{\partial \vartheta} = \frac{\partial \eta'}{\partial x_h}, \tag{90}$$

sowie

$$\varepsilon' = \xi' + \vartheta\eta' = \xi' - \vartheta \frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta}. \tag{91}$$

Für die spezifische Wärme erhält man aus (78)

$$\gamma' = \gamma_x' + \vartheta \sum \frac{\partial X_h}{\partial \vartheta} \frac{dx_h}{d\vartheta}, \tag{92}$$

wobei γ_x' die spezifische Wärme der Volumeneinheit bei konstanter Deformation bezeichnet und durch die Formel

$$\gamma_x' = \vartheta \frac{\partial \eta'}{\partial \vartheta} = -\vartheta \frac{\partial^2 \xi'}{\partial \vartheta^2} \tag{93}$$

gegeben ist, während die $dx_h/d\vartheta$ sich durch die Deforma-

tionen bestimmen, welche die Erwärmung begleiten. Für γ'_x gelten Beziehungen von der Form

$$\text{(94)} \qquad \frac{\partial \gamma'_x}{\partial x_h} = \vartheta \frac{\partial^2 X_h}{\partial \vartheta^2},$$

welche in merkwürdiger Weise die Veränderung der spezifischen Wärme γ'_x durch Deformation mit der Änderung der Druckkomponenten X_h mit der Temperatur verknüpfen. Endlich liefert (81) für die spezifische Wärme bei konstanten Druckkomponenten oder Spannungen die Formel

$$\text{(95)} \qquad \gamma'_X = \gamma'_x + \vartheta \sum \frac{\partial X_h}{\partial_x \vartheta} \cdot \frac{\partial x_h}{\partial_X \vartheta}.$$

Für das zweite thermodynamische Potential ζ' bleibt die Beziehung

$$\text{(96)} \qquad \xi' + \Sigma X_h x_h = \zeta'$$

bestehen, aus der nun wegen des verschwindenden Θ nach (84) und (87) folgt

$$\text{(97)} \qquad \frac{\partial \zeta'}{\partial \vartheta} = -\eta', \quad \frac{\partial \zeta'}{\partial X_h} = x_h,$$

$$\text{(98)} \qquad \gamma'_X = \vartheta \frac{\partial \eta'}{\partial \vartheta} = -\vartheta \frac{\partial^2 \zeta'}{\partial \vartheta^2}.$$

§ 131. Ein spezieller Ansatz für das erste thermodynamische Potential.

Da die Deformationsgrößen x_h in allen praktisch wichtigen Fällen sehr kleine Größen sind — sie erreichen bei festen und flüssigen Körpern selten den Wert von 0,01, — so erhält man bequeme Formeln, indem man die zunächst unbekannte Funktion ξ' in eine Reihe nach steigenden Potenzen dieser Größen entwickelt und mit Gliedern von solcher Ordnung abbricht, wie sie durch die Genauigkeit der Beobachtung verlangt wird.

Bezüglich der Temperatur liegt die Sache natürlich ganz anders, und es gelingt im allgemeinen nicht, das Gesetz ihrer Einwirkung in weiteren Grenzen befriedigend darzustellen. In vielen Fällen genügt es aber, mit der Abweichung der herrschenden Temperatur ϑ von einer Anfangs- oder Normal-

temperatur ϑ_0 zu rechnen und eine Entwicklung nach Potenzen von

$$\vartheta - \vartheta_0 = \tau \tag{99}$$

vorzunehmen. Aber man muß zur Darstellung der Beobachtungen häufig höhere Glieder in Bezug auf τ heranziehen, als in Bezug auf die x_h.

Der Ausdruck für ξ' selbst tritt nur in der Formel (91) für die Energie ε' auf, deren absoluter Wert im allgemeinen keine Rolle spielt; im übrigen kommen nur Differentialquotienten von ξ' in Betracht. Unter diesen stellen diejenigen erster Ordnung nach (89) die Druckkomponenten und die Entropie dar. Geht man, wie wir zunächst tun wollen, von einem Anfangszustand aus, in dem die Drucke verschwinden, so kann ξ' kein in den Deformationsgrößen allein lineäres Glied enthalten. Ein in der Temperaturänderung τ allein lineäres Glied würde eine additive Konstante in dem Ausdruck für die Entropie η' liefern und kann, weil deren absoluter Wert nicht zur Anwendung kommt, gleichfalls fortgelassen werden.

Somit ist das niedrigste Glied der Entwicklung, welches für uns Bedeutung besitzt, dasjenige zweiten Grades; wir wollen uns auf dasselbe beschränken und demgemäß schreiben

$$2\,\xi' = \sum_h \sum_k c_{hk}\, x_h\, x_k - 2\,\tau \sum_h q_h\, x_h - r\,\tau^2. \tag{100}$$

Hierin bezeichnen die c_{hk}, q_h und r Konstanten und es kann ohne Beschränkung der Allgemeinheit

$$c_{hk} = c_{kh} \tag{101}$$

gesetzt werden; die Summen sind über die Zahlen 1 bis 6 zu erstrecken.

Die Anwendung der Formeln (89) für die ersten Differentialquotienten von ξ' liefert nun folgende Beziehungen

$$\eta' = \sum_k q_k\, x_k + r\,\tau, \tag{102}$$

$$X_h = -\sum_k c_{hk}\, x_k + q_h\,\tau, \tag{103}$$

aus denen die Bedeutung der verschiedenen Parameter des Ansatzes (100) sich erschließen läßt.

Die Formeln für die Druckkomponenten X_h ergeben, daß innere Drucke auf zwei verschiedene Weisen entstehen,

nämlich einmal durch Erzeugung von Deformationen und sodann durch Veränderung der Temperatur. Die Konstanten c_{hk} messen den ersteren Einfluß und heißen demgemäß die Elastizitätskonstanten (seltener Elastizitätskoeffizienten) oder präziser die isothermischen Elastizitätskonstanten des Körpers, wobei der Zusatz „isothermisch" darauf hinweist, daß der erste Teil der Ausdrücke für die X_k dann allein übrig bleibt, wenn die Deformationen bei verschwindender Temperaturänderung τ stattfinden.

Die Anzahl der Elastizitätskonstanten ist im allgemeinsten Falle, d. h. demjenigen eines beliebigen Krystalles gleich 21. Für Krystalle von speziellen Symmetrien und ein geeignet gewähltes Koordinatensystem reduziert sich diese Anzahl zumeist ganz erheblich, und noch mehr für isotrope Medien. Wir kommen hierauf weiter unten zurück.

Bei verschwindender Temperaturänderung τ bleibt von dem Ansatz (100) für ξ' nur das erste Glied übrig, das wir schreiben

$$(104)\qquad 2\varphi' = \sum_h \sum_k c_{hk}\, x_h x_k;$$

φ' kann als das isothermische elastische Potential bezeichnet werden. Analog reduzieren sich die Ausdrücke (102) auf

$$(105)\qquad D_h = -\sum_k c_{hk}\, x_k,$$

wobei die D_h die isothermischen Druckkomponenten darstellen und den Formeln

$$(106)\qquad D_h = -\frac{\partial \varphi'}{\partial x_h},\quad 2\varphi' = -\Sigma x_h D_h$$

genügen. Die Gleichgewichtsprobleme der gewöhnlichen Elastizitätslehre betreffen Deformationen bei konstanter Temperatur; für sie bilden demgemäß die Formeln (105) die Grundlage.

Wir bemerken, daß bei Benutzung der Beziehungen (102) und (103) der Ausdruck (100) für ξ' sich schreiben läßt

$$(107)\qquad \xi' = \varphi' - \tau\eta' + \tfrac{1}{2} r\tau^2.$$

Bei Temperaturänderungen treten in den Formeln (103) für die Druckkomponenten X_h zu den isothermischen Drucken D_h noch mit τ proportionale hinzu: die thermischen Druckkomponenten, deren Parameter die q_h

sind. Dieselben Konstanten q_h messen nach (102) den Einfluß der Deformation auf die Entropie, während der Einfluß der Temperaturänderung durch eine neue Größe r ausgedrückt wird, auf die wir unten zurückkommen.

Die Anzahl der q_h ist im allgemeinsten Falle sechs; auch diese Anzahl reduziert sich für spezielle Krystallsysteme und für isotrope Körper, wie weiter unten zu besprechen.

Um den Ausdruck (91) für die Energie ε' der Volumeneinheit zu bilden, bemerken wir, daß ξ' in der betrachteten Annäherung eine quadratische Form der sieben Argumente $\vartheta, x_1, \ldots x_6$ ist, und daß somit gilt

$$2\xi' = \frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta}\tau + \sum \frac{\partial \xi'}{\partial x_h} x_h,$$

d. h. nach (102) und (103)

$$2\xi' = -\eta'\tau - \Sigma X_h x_h. \tag{108}$$

Demgemäß wird nach (91) wegen $\vartheta = \vartheta_0 + \tau$ sogleich

$$\varepsilon' = \eta'(\vartheta_0 + \tfrac{1}{2}\tau) - \tfrac{1}{2}\Sigma X_h x_h; \tag{109}$$

andererseits folgt aus (91) direkt durch Einsetzen des Wertes (107)

$$\varepsilon' = \eta'\vartheta_0 + \varphi' + \tfrac{1}{2} r \tau^2. \tag{110}$$

Dies läßt hervortreten, daß in dem Ausdruck für die Energie (abweichend von demjenigen für das thermodynamische Potential) ein Glied e r s t e r Ordnung, nämlich $\eta'\vartheta_0$ enthalten ist, — ein Resultat, das, wie wir sehen werden, eine gewisse Bedeutung besitzt.

§ 132. Das Gesetz der spezifischen Wärmen.

Für die allgemeine spezifische Wärme ergibt sich aus (92)

$$\gamma' = \gamma'_x + \vartheta \Sigma q_h \frac{dx_h}{d\vartheta}, \tag{111}$$

wobei nach (93)

$$\gamma'_x = r\vartheta,$$

die spezifische Wärme bei konstanter Deformation, eine anschauliche Deutung der Konstante r unseres Ansatzes liefert. Da r eine Konstante ist, so findet sich zunächst γ'_x mit der

absoluten Temperatur ϑ proportional; da aber bei dem Ansatz (100) die Glieder dritten Grades vernachlässigt sind, so ist es konsequenter, auch in der letzten Beziehung ϑ mit ϑ_0 zu vertauschen und

$$(112) \qquad \gamma'_x = r\vartheta_0$$

zu setzen; es ist in der benutzten Annäherung also γ'_x constant, und da der Fall konstanter Deformation denjenigen fehlender Deformation in sich begreift, so ist γ'_x gleichzeitig mit der spezifischen Wärme γ'_v der Volumeneinheit bei konstantem Volumen identisch, wenn man diese nach früherem so definiert, daß bei ihr jede Deformation ausgeschlossen ist. Die Formel (94) gibt bei den gemachten Vernachlässigungen beiderseits Null.

Um die spezifische Wärme γ'_X bei konstanten Drucken zu berechnen, ist nach dem S. 295 Gesagten zunächst nötig, die Deformationsgrößen x_h als Funktionen der Drucke X_h und der Temperaturänderung τ darzustellen. Hierzu schreiben wir die Formeln (103)

$$X_h - q_h\tau = -\sum_k c_{hk}x_k$$

und lösen sie nach den x_k auf. Das Resultat sei

$$(113) \qquad -x_h = \sum_k s_{hk}(X_k - q_k\tau),$$

wobei die s_{hk} durch gewisse Determinaten in den c_{hk} bestimmt werden und bekanntlich den Gleichungen genügen

$$(114) \qquad s_{hk} = s_{kh}, \quad \sum_i c_{hi}s_{ki} = 0, \quad \sum_i c_{hi}s_{hi} = 1.$$

Kürzen wir noch ab

$$(115) \qquad \sum_k s_{hk}q_k = a_h,$$

so schreibt sich (113)

$$(116) \qquad x_h = -\sum_k s_{hk}X_k + a_h\tau.$$

Wir bemerken, daß nach der Definition der Parameter s_{hk} durch die Auflösung der Gleichungen (115) nach den q_h folgt:

$$(117) \qquad \sum_k c_{hk}a_k = q_h.$$

Die Formel (116), welche (103) genau entspricht, zeigt, daß Deformationen auf zwei Weisen zu stande kommen:

durch Drucke und durch Temperaturänderungen. Die Konstanten s_{hk} messen den ersten Einfluß und werden im Folgenden (im Widerspruch mit einer abweichenden speziellen Benutzung dieses Namens in der technischen Literatur) die Elastizitätsmoduln, genauer die isothermischen Elastizitätsmoduln der Substanz genannt. Ihre Zahl ist die gleiche, nämlich 21, wie die der c_{hk}, und reduziert sich für spezielle Krystallgruppen und geeignet gewählte Koordinatensysteme in derselben Weise. Die Konstanten a_h messen den letzteren Einfluß und heißen die thermischen Deformationsmoduln oder -koeffizienten; ihre Anzahl ist sechs, wie diejenige der q_h, und reduziert sich analog.

Mit Hilfe der Formeln (116) bestimmt sich nun gemäß (95) die spezifische Wärme der Volumeneinheit bei konstanten Drucken zu

$$\gamma'_X = \gamma'_x + \vartheta_0 \sum_k q_k a_k,$$

wobei wiederum ϑ mit ϑ_0 vertauscht ist. Hieraus ergibt sich, daß in unserer Annäherung wie γ'_x so auch γ'_X konstant ist, und, da der Fall konstanter Drucke denjenigen konstanten allseitig gleichen normalen Druckes umfaßt, γ'_X mit der spezifischen Wärme γ'_p der Volumeneinheit bei allseitig gleichem Druck identifiziert werden darf. Die Differenz

$$\gamma'_X - \gamma'_x = \vartheta_0 \sum_k q_k a_k = \gamma'_p - \gamma'_v \tag{118}$$

läßt sich also berechnen, wenn die Konstanten des thermischen Druckes und der thermischen Dilatation bekannt sind.

§ 133. Das zweite thermodynamische Potential eines elastischen Körpers.

Durch die Formeln (116) sind bereits in einem speziellen Falle neben der Temperatur die Druckkomponenten als Unabhängige eingeführt worden. Allgemeiner geschieht dies nach S. 295 mit Hilfe des zweiten thermodynamischen Potentiales ζ', das mit dem ersten Potential ξ' verbunden ist durch die Formel (96), d. h. durch

$$\xi' + \Sigma X_h x_h = \zeta'.$$

Kombiniert man hiermit den Wert (108) von ξ', so erhält man

$$2\zeta' = \Sigma X_h x_h - \eta' \tau. \tag{119}$$

Hier hinein ist zunächst der Ausdruck (102) für η' und sodann das System der aus (116) folgenden Werte für die x_h zu setzen. Eine einfache Umstellung unter Rücksicht auf die Formel (115) für a_h ergibt

(120) $$2\zeta' = -\sum_h \sum_k s_{hk} X_h X_k + 2\tau \sum_h a_h X_h - r_1 \tau^2,$$

wobei abgekürzt gesetzt ist

(121) $$r + \Sigma a_h q_h = r_1.$$

Aus diesem Potential folgen durch Differentiation gemäß (97) die Formeln

(122) $$\eta' = r_1 \tau - \sum_h a_h X_h,$$

(123) $$x_h = -\sum_k s_{hk} X_k + a_h \tau,$$

wovon die letztere mit (116) übereinstimmt. Ferner ergibt sich gemäß (98)

(124) $$\gamma'_x = r_1 \vartheta_0,$$

was wiederum mit (119) wesentlich identisch ist.

Bei isothermischer Deformation entsprechen den Drucken X_h Deformationsgrößen, die durch d_h bezeichnet werden mögen und sich nach (123) bestimmen zu

(125) $$d_h = -\sum_k s_{hk} X_k.$$

Denselben kann man das isothermische elastische Potential in der Form

(126) $$2\varphi_1' = \sum_h \sum_k s_{hk} X_h X_k$$

zuordnen, mit dem sie durch die Gleichungen

(127) $$d_h = -\frac{\partial \varphi_1'}{\partial X_h}, \quad 2\varphi_1' = -\sum_h d_h X_h$$

verbunden sind.

Unter Benutzung der Beziehungen (122) und (126) läßt sich das zweite thermodynamische Potential auch schreiben

(128) $$\zeta' = -\varphi_1' - \tau\eta' + \tfrac{1}{2} r_1 \tau^2,$$

was der Formel (107) parallel geht.

Für die Energie ε' der Volumeneinheit erhält man aus $\xi' = \varepsilon' - \vartheta\eta'$ und $\zeta' = \xi' + \Sigma X_h x_h$ nach (128) zunächst wegen $\vartheta - \tau = \vartheta_0$

$$\varepsilon' = \vartheta_0 \eta' - \varphi_1' - \Sigma X_h x_h + \tfrac{1}{2} r_1 \tau^2$$

und wegen (126) und (116) auch

(129) $$\varepsilon' = \eta' \vartheta + \varphi_1' - \tfrac{1}{2} r_1 \tau^2.$$

§ 134. Allgemeine Grundsätze für die Einführung krystallographischer Symmetrieelemente.

Die fundamentale Tatsache, welche der Theorie der physikalischen Eigenschaften der Krystalle zu Grunde liegt, ist die Ungleichwertigkeit der verschiedenen durch einen Punkt eines homogenen Krystalles gelegten Richtungen. Diese Ungleichwertigkeit äußert sich einmal darin, daß bei richtungslosen (skalaren) Einwirkungen Veränderungen eintreten, die in verschiedenen Richtungen verschiedene Größe besitzen, und sodann darin, daß eine gerichtete (vektorielle) Einwirkung Veränderungen hervorruft, die bei einer Drehung der Einwirkung nicht einfach dieser Drehung folgen, sondern sowohl nach ihrer Größe, als auch nach ihrer Orientierung gegen die Einwirkung wechseln. Im allgemeinen sind aber nicht alle Richtungen unter einander ungleichwertig, sondern es gibt zu einer jeden von ihnen eine kleinere oder größere Anzahl von gleicher Natur, derart, daß bei einer richtungslosen Einwirkung die nach allen diesen Richtungen eintretenden Veränderungen gleiche Größe haben, und daß bei einer nach jeder von ihnen gerichteten Einwirkung die eintretende Veränderung gleiche Größe und gleiche relative Orientierung besitzt.

Durch die Zahl und die gegenseitige Lage dieser gleichwertigen Richtungen bestimmt sich die physikalische Symmetrie eines Krystalles. Sind z. B. je zwei entgegengesetzte Richtungen einander gleichwertig, so spricht man einem Krystall bezüglich seiner physikalischen Eigenschaften ein Zentrum der Symmetrie zu; stimmen sämtliche zu einer Ebene sich spiegelbildlich entsprechenden Richtungen überein, so nennt man diese Ebene eine Symmetrieebene des Krystalles; geht jede Richtung durch eine Drehung um $2\pi/n$ (wo $n = 2, 3, 4 \ldots$) um eine Achse in eine gleichwertige über, was verlangt, daß auf einem Kreiskegel um diese Achse je n gleichwertige Richtungen liegen,

so bezeichnet man diese Achse als eine n-zählige Symmetrieachse.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß jede physikalische Symmetrie sich in den Wachstumserscheinungen der Krystalle, in den meisten Fällen unmittelbar in der Krystallform ausprägt, so daß man aus den Symmetrieelementen dieser letzteren ohne weiteres auf die Symmetrie der physikalischen Eigenschaften schließen kann. Weist z. B. die Krystallform eine Symmetrieebene auf, so muß das physikalische Verhalten bei einer richtungslosen Einwirkung symmetrisch in Bezug auf dieselbe Ebene sein.

Demgemäß spezialisiert man allgemeinste mathematische Ansätze, welche eine physikalische Eigenschaft aussprechen, in der Weise auf verschiedene spezielle, durch ihre Symmetrie charakterisierte Krystallgruppen, daß man zwischen ihren Parametern diejenigen Relationen einführt, welche dem Ansatz die Symmetrie der Krystallform (resp., wo diese davon abweichen, der Wachstumserscheinungen) erteilen.

Die Ausführung dieses Gedankens ist am einfachsten bei denjenigen Eigenschaften, die durch eine skalare Funktion, z. B. ein Potential, bestimmt werden, wie dergleichen uns vorliegen. Hier kommt die Methode auf folgendes heraus. Die Potentiale ändern ihre Form, nicht aber ihren Wert, bei einer Veränderung des (stets rechtwinklig gedachten) Koordinatensystems. Besitzt ein Krystall gleichwertige Richtungen, so ist es auch möglich, gleichwertige Lagen der Koordinatensysteme anzugeben, derart, daß alle in Bezug auf zwei dieser Systeme einander entsprechenden Richtungen (z. B. die Koordinatenachsen X_1 und X_2, Y_1 und Y_2, Z_1 und Z_2 selbst) einander physikalisch gleichwertig sind. Auf zwei gleichwertige Koordinatensysteme bezogen, (die, wo es sich nur um die Vergleichung von Richtungen durch denselben Punkt handelt, denselben Anfangspunkt besitzen können) müssen dann die Potentiale gleiche Parameter besitzen; denn eine Einwirkung E_1, die in Bezug auf das Koordinatensystem X_1, Y_1, Z_1 ebenso liegt und dieselbe Größe hat, wie eine Einwirkung E_2 in Bezug auf das System X_2, Y_2, Z_2, muß den gleichen Wert des Potentials ergeben, wie E_2.

Gleichwertige Koordinatensysteme lassen sich nun für die oben angeführten Symmetrieelemente sofort angeben.

Existiert ein Zentrum der Symmetrie, so sind je zwei Achsenkreuze, deren gleichnamige Achsen einander entgegengesetzt sind, einander gleichwertig; existiert eine Symmetrieebene, die zur XY-Ebene gewählt werden mag, so sind je zwei Systeme mit gleichen X- und Y-, aber entgegengesetzten Z-Achsen einander gleichwertig; existiert eine n-zählige Symmetrieachse, die zur Z-Achse gewählt werden möge, so sind alle Systeme, die aus einem gegebenen durch eine Drehung von $1 \cdot 2\pi/n$, $2 \cdot 2\pi/n$, $3 \cdot 2\pi/n, \ldots$ um die Z-Achse entstehen, untereinander gleichwertig.

Hiernach ist die Aufgabe der Einführung eines Symmetrieelementes in ein Potential folgendermaßen zu lösen. Man beziehe das Potential auf ein geeignetes Koordinatensystem, transformiere es auf ein diesem gleichwertiges mit demselben Anfangspunkt und setze die Parameter entsprechender Glieder in beiden Ausdrücken einander gleich; die hierdurch entstehenden Beziehungen zwischen den Parametern sind der Ausdruck der betreffenden Symmetrie.

§ 135. Die Konstanten der thermischen Drucke.

Die vollständige Durchführung dieses Gedankens an den hier vorliegenden Potentialen für alle verschiedenen vorkommenden Symmetrien fällt außerhalb des Planes dieser Darstellung. Es genügt, einige der einfachsten und wichtigsten Beispiele zu erörtern.

Das erste thermodynamische Potential ξ' enthält nach (100) zwei Glieder, die sich bei Koordinatentransformationen ändern und, als von verschieden hohem Grade in Bezug auf die Deformationsgrößen, dabei nie in Wechselwirkung treten; diese Glieder können daher für sich behandelt werden, und wir schreiben sie

$$f' = \sum_h q_h x_h, \quad 2\varphi' = \sum_h \sum_k c_{hk} x_h x_k. \tag{130}$$

Die sechs Deformationsgrößen sind nach S. 271 und 298 definiert durch die Formeln

$$\begin{gathered} x_1 = \frac{\partial \delta x}{\partial x}, \quad x_2 = \frac{\partial \delta y}{\partial y}, \quad x_3 = \frac{\partial \delta z}{\partial z}, \\ x_4 = \frac{\partial \delta y}{\partial z} + \frac{\partial \delta z}{\partial y}, \quad x_5 = \frac{\partial \delta z}{\partial x} + \frac{\partial \delta x}{\partial z}, \quad x_6 = \frac{\partial \delta x}{\partial y} + \frac{\partial \delta y}{\partial x}, \end{gathered} \tag{131}$$

wobei δx, δy, δz die Komponenten der Verrückung darstellen, welche der Punkt mit den ursprünglichen Koordinaten x, y, z bei der Deformation erleidet. Diese Ausdrücke zeigen, daß die sämtlichen x_h sich bei einer Umkehrung des Koordinatensystems (d. h. einer Vertauschung von x, y, z mit $-x$, $-y$, $-z$) nicht ändern, daß also die Vorgänge, um die es sich hier handelt, ganz unabhängig von der Natur des Krystalles, in dem sie stattfinden, bereits ein Symmetriezentrum besitzen, daß also die Einführung des krystallographischen Symmetriezentrums keinerlei neue Relationen zwischen den Parametern des Potentials ergibt.

Der Fall, daß die XY-Ebene eine Symmetrieebene darstellt, ist nach S. 308 dadurch charakterisiert, daß die beiden Systeme X, Y, $+Z$ und X, Y, $-Z$ einander gleichwertig sind. Bei dem Übergang von dem ersten zum zweiten Systeme behalten x_1, x_2, x_3 und x_6 ihre Werte bei, während x_4, x_5 ihre Vorzeichen umkehren. Soll hierbei f' seinen Wert nicht ändern, so muß

(132) $$q_4 = 0, \; q_5 = 0$$

sein. Diese Beziehungen sind charakteristisch für das monokline Krystallsystem unter Benutzung der XY- als ausgezeichneter Ebene.

Ist die YZ-Ebene eine Symmetrieebene, so muß analog gelten

$$q_5 = 0, \quad q_6 = 0,$$

ist die ZX-Ebene eine solche, dann

$$q_6 = 0, \quad q_4 = 0.$$

Hieraus folgt, daß die Existenz von zwei zueinander normalen Symmetrieebenen, die zu Koordinatenebenen gewählt werden, die Relationen

(133) $$q_4 = 0, \quad q_5 = 0, \quad q_6 = 0$$

verlangt, und das Auftreten einer dritten, zu den beiden ersten normalen, keine neue Beziehung ergibt. Die Werte (133) sind charakteristisch für das rhombische Krystallsystem, falls man die Hauptachsen des Krystalles zu Koordinatenachsen wählt; hier ist also

(134) $$f' = q_1 x_1 + q_2 x_2 + q_3 x_3.$$

Sind zwei von den Achsen, z. B. X und Y, unterschiedslos, so muß auch das System X, Y, Z dem System Y, $-X$, Z gleichwertig sein, denn das eine geht durch eine Drehung von 90° um die Z-Achse in das andere über. Bei dieser Vertauschung geht x_1 in x_2 und x_2 in x_1 über. Damit f' hierbei seinen Wert behalte, muß

$$q_1 = q_2 \tag{135}$$

sein. Diese Beziehung bildet den Übergang zum quadratischen — wie auch, was hier nicht nachgewiesen werden soll, zum rhomboedrischen und hexagonalen — System, falls die ausgezeichnete Achse in die Z-Achse fällt.

Sind alle drei Koordinaten unterschiedslos, so entspricht dem die Beziehung

$$q_1 = q_2 = q_3, \tag{136}$$

die für das reguläre System charakteristisch ist. Der jetzt resultierende Ausdruck

$$f' = q\,(x_1 + x_2 + x_3) = q\,\delta, \tag{137}$$

in dem q eine neue Bezeichnung und δ nach (44) die räumliche Dilatation ist, ändert sich bei keiner Drehung des Koordinatensystemes, gilt somit auch für isotrope Medien, in denen alle Koordinatensysteme gleichwertig sind.

§ 136. Die isothermischen Elastizitätskonstanten.

Etwas komplizierter ist die Behandlung des isothermischen elastischen Potentiales φ'. Wir schreiben dasselbe passend folgendermaßen:

$$\begin{aligned} 2\varphi' &= (c_{11}x_1 + c_{12}x_2 + \ldots c_{16}x_6)\,x_1 \\ &+ (c_{21}x_1 + c_{22}x_2 + \ldots c_{26}x_6)\,x_2 \\ &+ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ &+ (c_{61}x_1 + c_{62}x_2 + \ldots c_{66}x_6)\,x_6, \end{aligned} \tag{138}$$

wobei $c_{hk} = c_{kh}$ ist, und gemäß der Beziehung (106²)

$$2\varphi' = -\Sigma D_h x_h \tag{139}$$

die Klammerausdrücke zugleich die negativen isothermischen Druckkomponenten D_1, D_2, ... D_6 darstellen.

Die Einführung der Beziehung, daß φ' sich nicht ändern soll, wenn x_4 und x_5 ihre Vorzeichen umkehren, liefert den

für das monokline System mit der XY-Ebene als ausgezeichneter Ebene geltenden Ausdruck

$$
\begin{aligned}
2\varphi' = & (c_{11}x_1 + c_{12}x_2 + c_{13}x_3 + c_{16}x_6)\,x_1 \\
& + (c_{21}x_1 + c_{22}x_2 + c_{23}x_3 + c_{26}x_6)\,x_2 \\
& + (c_{31}x_1 + c_{32}x_2 + c_{33}x_3 + c_{36}x_6)\,x_3 \\
& + (c_{44}x_4 + c_{45}x_5)\,x_4 + (c_{54}x_4 + c_{55}x_5)\,x_5 \\
& + (c_{61}x_1 + c_{62}x_2 + c_{63}x_3 + c_{66}x_6)\,x_6\,,
\end{aligned}
\tag{140}
$$

der immer noch 13 Konstanten enthält. Soll außerdem die Umkehrung der Zeichen von x_5, x_6 oder x_6, x_4 den Wert nicht ändern, so ergibt sich erheblich einfacher als für das rhombische System bei Benutzung der Hauptachsen als Koordinatenachsen geltend

$$
\begin{aligned}
2\varphi' = & (c_{11}x_1 + c_{12}x_2 + c_{13}x_3)\,x_1 \\
& + (c_{21}x_1 + c_{22}x_2 + c_{23}x_3)\,x_2 \\
& + (c_{31}x_1 + c_{32}x_2 + c_{33}x_3)\,x_3 \\
& + c_{44}x_4^2 + c_{55}x_5^2 + c_{66}x_6^2.
\end{aligned}
\tag{141}
$$

Beim Übergang zum quadratischen System (soweit dasselbe durch zwei zueinander normale gleichwertige Symmetrieebenen charakterisiert ist) findet sich

$$
c_{11} = c_{22}, \quad c_{13} = c_{23}, \quad c_{44} = c_{55}\,;
\tag{142}
$$

beim Übergang zum regulären System ist außerdem noch

$$
c_{11} = c_{33}, \quad c_{12} = c_{23}, \quad c_{44} = c_{66}
\tag{143}
$$

zu setzen, so daß hier resultiert

$$
\begin{aligned}
2\varphi' = & \bigl(c_{11}x_1 + c_{12}(x_2 + x_3)\bigr)\,x_1 \\
& + (c_{12}x_1 + c_{11}x_2 + c_{12}x_3)\,x_2 \\
& + \bigl(c_{12}(x_1 + x_2) + c_{11}x_3\bigr)\,x_3 \\
& + c_{44}(x_4^2 + x_5^2 + x_6^2).
\end{aligned}
\tag{144}
$$

Von dem regulären System kann man zur Isotropie übergehen, indem man einführt, daß φ' bei einer beliebigen Drehung des Koordinatensystemes sich nicht ändern darf. Diese Rechnung, die an die Definitionen der $x_1, \ldots x_6$ anzuknüpfen hat, ist ziemlich umständlich, obwohl ohne alle Schwierigkeit. Das Resultat ist die einzige Beziehung

$$
c_{44} = \tfrac{1}{2}(c_{11} - c_{12}).
\tag{145}
$$

Schreibt man kürzer c für c_{11} und c_1 für c_{12}, c_2 sowie für $\frac{1}{2}(c - c_1)$, so erhält man für isotrope Medien

$$(146)\qquad \begin{aligned} 2\varphi' = &\big(c x_1 + c_1(x_2 + x_3)\big) x_1 \\ &+ (c_1 x_1 + c x_2 + c_1 x_3) x_2 \\ &+ \big(c_1(x_1 + x_2) + c x_3\big) x_3 \\ &+ c_2(x_4^2 + x_5^2 + x_6^2). \end{aligned}$$

Die Ableitung der elastischen Potentiale für Krystalle des rhomboedrischen und des hexagonalen Systemes ist umständlicher und muß hier unterbleiben. Die betreffenden Potentiale sind dem für das quadratische System geltenden nicht gleich, und zwar ist das für das hexagonale System geltende spezieller, insofern außer den Beziehungen (142) noch die weitere

$$c_{66} = \tfrac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$$

besteht, die für das rhomboedrische allgemeiner, insofern die Konstanten c_{14}, c_{24}, c_{15}, c_{25}, c_{56}, c_{64} darin bleiben. Dabei gelten u. a. die Beziehungen

$$c_{14} + c_{24} = 0, \quad c_{15} + c_{25} = 0, \quad c_{66} = \tfrac{1}{2}(c_{11} - c_{12}).$$

§ 137. Die Konstanten der thermischen Deformation und die isothermischen Elastizitätsmoduln.

Genau ebenso, wie vorstehend in Bezug auf die Funktionen φ' und f' gezeigt, kann man die Symmetrieverhältnisse auch in die Funktionen

$$(147)\qquad f_1' = \sum_h a_h X_h \quad \text{und} \quad 2\varphi_1' = \sum_h \sum_k s_{hk} X_h X_k$$

einführen, die nach (121) in dem zweiten thermodynamischen Potentiale ζ' auftreten. Die hierzu nötigen Transformationseigenschaften der X_h ergeben sich aus deren Bedeutung, nämlich aus den Beziehungen

$$(148)\qquad \begin{gathered} X_1 = X_x, \quad X_2 = Y_y, \quad X_3 = Z_z, \\ X_4 = Y_z = Z_y, \quad X_5 = Z_x = X_z, \quad X_6 = X_y = Y_x \end{gathered}$$

und den Formeln (21), welche lauten

$$(149)\qquad \left\{ \begin{aligned} X_n &= X_x \cos(n, x) + X_y \cos(n, y) + X_z \cos(n, z), \\ Y_n &= Y_x \cos(n, x) + Y_y \cos(n, y) + Y_z \cos(n, z), \\ Z_n &= Z_x \cos(n, x) + Z_y \cos(n, y) + Z_z \cos(n, z). \end{aligned} \right.$$

Aus diesem System erhält man z. B., wenn man für n eine Richtung Z' wählt, die zu Z entgegengesetzt gerichtet ist,

$$(150)\qquad X_{z'} = -X_z,\quad Y_{z'} = -Y_z,\quad Z_{z'} = -Z_z,$$

was mit (10) auf S. 269 wesentlich übereinstimmt. Bezieht man nun die links stehenden Größen auf ein Achsenkreuz X', Y', Z', dessen Achsen den X, Y, Z sämtlich entgegengesetzt gerichtet sind, vertauscht also in den links stehenden Ausdrücken X mit $-X'$, Y mit $-Y'$, Z mit $-Z'$, so resultiert

$$(151)\qquad X'_{z'} = X_z,\quad Y'_{z'} = Y_z,\quad Z'_{z'} = Z_z.$$

Analoges gilt für die übrigen Komponenten. Wie die x_h, so ändern sich also auch die X_h nicht bei Umkehrung sämtlicher Achsenrichtungen, woraus wie oben die zentrische Symmetrie der Funktionen f'_1 und φ'_1 folgt.

Bezieht man dagegen die links stehenden Komponenten auf ein Achsenkreuz X', Y', Z', dessen X'- und Y'-Achse die gleiche, dessen Z'-Achse die entgegengesetzte Richtung hat, wie X, Y, Z, so resultiert

$$(152)\quad \begin{cases} X'_{z'} = -X_z,\quad Y'_{z'} = -Y_z,\quad Z'_{z'} = +Z_z, \\ \text{und ähnlich weiter} \\ X'_{x'} = X_x,\quad Y'_{y'} = Y_y,\quad X'_{y'} = X_y. \end{cases}$$

Da nun die Gleichwertigkeit zweier derartiger Koordinatensysteme dafür charakteristisch ist, daß die XY-Ebene eine Symmetrieebene ist, so gilt für eine solche die Bedingung, daß die Vertauschung von X_4 mit $-X_4$ und gleichzeitig von X_5 mit $-X_5$ den Wert von f'_1 und φ'_1 nicht ändern darf. Diese Bedingung ist mit der unter den gleichen Umständen für die x_h geltenden identisch, es ergeben sich also auch für die f'_1 und φ'_1 die analogen Ausdrücke, wie sie für die f' und φ' oben entwickelt sind, soweit es sich nur um Symmetrieebenen handelt.

Demgemäß ist bei analoger Wahl des Koordinatenkreuzes für das monokline System

$$(153)\qquad a_4 = 0,\quad a_5 = 0,$$

für das rhombische

$$a_4 = 0,\quad a_5 = 0,\quad a_6 = 0$$

und

(154) $$f_1' = a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3;$$

für das quadratische (rhomboedrische und hexagonale) ist

(155) $$a_1 = a_2,$$

für das reguläre System und für isotrope Körper aber

(156) $$a_1 = a_2 = a_3 = a,$$

wo a eine neue Bezeichnung darstellt, und

(157) $$f_1' = a(X_1 + X_2 + X_3) = a\Delta,$$

wobei Δ eine der Größe δ analoge Bedeutung hat.

Für das elastische Potential φ_1' wollen wir die einzelnen Werte nicht hinschreiben; sie folgen in den ausführlich behandelten Fällen aus den oben angegebenen Ausdrücken für φ' durch Vertauschung der c_{hk} mit den s_{hk}, und entsprechend der x_h mit den X_h. Nur für isotrope Medien besteht ein Unterschied, insofern an Stelle der Relation $c_2 = \frac{1}{2}(c - c_1)$ tritt $s_2 = 2(s - s_1)$, und ähnliches gilt für hexagonale und rhomboedrische Krystalle.

§ 138. Erweiterung der Formeln für größere Temperaturänderungen.

Wie schon S. 300 bemerkt, besitzt der benutzte Ansatz für ξ' resp. ζ' zwar rücksichtlich der Deformationsgrößen x_h eine für die meisten Anwendungen hinreichende Genauigkeit, erweist sich aber bezüglich der Temperaturänderung τ schon bei mäßigen Werten dieser Größe als ungenügend. Es bietet keine Schwierigkeit, ihn so zu erweitern, daß dieser Übelstand für praktisch wichtige Fälle in Wegfall kommt; man hat zu diesem Zwecke nur die Parameter des Ansatzes (100) als Funktionen der Temperatur zu betrachten, deren Gesetz entweder durch eine Potenzreihe oder durch eine aus der Erfahrung abzuleitende geschlossene Interpolationsfunktion darzustellen ist, für gewisse wichtige Anwendungen aber garnicht einmal eingeführt zu werden braucht.

An Stelle der Formeln (102) und (103) tritt nunmehr

(158) $$\eta' = -\frac{1}{2}\sum_h \sum_k x_h x_k \frac{dc_{hk}}{d\tau} + \sum_h x_h \frac{d(q_h \tau)}{d\tau} + \frac{1}{2}\frac{d(r\tau^2)}{d\tau},$$

(159) $$X_h = -\sum_k c_{hk} x_k + q_h \tau;$$

die Ausdrücke für die Druckkomponenten bleiben also formal ungeändert.

An Stelle von (112) tritt jetzt

(160) $$\gamma_x' = \vartheta\left(-\sum_h \sum_k x_h x_k \frac{d^2 c_{hk}}{d\tau^2} + \sum_h x_h \frac{d^2 (q_h \tau)}{d\tau^2} + \tfrac{1}{2} \frac{d^2 (r\tau^2)}{d\tau^2}\right);$$

die spezifische Wärme bei konstanter Deformation ist bei der vergrößerten Genauigkeit also keine Konstante, sondern außer von der Temperatur auch von der Art und der Größe der konstant erhaltenen Deformationen abhängig. Für die allgemeine spezifische Wärme gilt analog

(161) $$\gamma' = \gamma_x' + \vartheta \sum_h \left(-\sum_k x_k \frac{dc_{hk}}{d\tau} + \frac{d(q_h \tau)}{d\tau}\right) \frac{dx_h}{d\vartheta}.$$

Nach den Formeln (114) und (115) hat die Abhängigkeit der q_h und c_{hk} von der Temperatur eine solche auch der a_h und s_{hk} zur Folge; es nimmt daher gemäß (116) im Falle konstanter X_h auch $dx_h/d\vartheta = \partial x_h / \partial_X \vartheta$ die Gestalt an

$$\left(\frac{dx_h}{d\vartheta}\right)_X = -\sum_k X_k \frac{ds_{hk}}{d\tau} + \frac{d(a_h \tau)}{d\tau}.$$

Dieser Wert, in (161) eingesetzt, ergibt den komplizierten Ausdruck für γ_X' in der jetzt eingeführten Annäherung. Man sieht, wie alle auf dem Ausdruck für die Entropie beruhenden Funktionen sich bei der vergrößerten Genauigkeit des zu Grunde gelegten Ansatzes unübersichtlicher gestalten. Wir werden sie darum im allgemeinen auch nicht zur Anwendung bringen.

IV. Abschnitt.

Anwendungen der Grundgleichungen auf reversible Vorgänge.

---

§ 139. Freie thermische Dilatation.

Die Bedingungen für das Gleichgewicht eines deformierbaren Körpers, der unter der Wirkung körperlicher Kräfte mit den auf die Volumeneinheit bezogenen Komponenten X', Y', Z' und unter der Wirkung von Oberflächendrucken mit den auf die Flächeneinheit bezogenen Komponenten $\overline{X}, \overline{Y}, \overline{Z}$ steht, lauten nach (11) und (20) und bei der jetzt benutzten Bezeichnung

$$(162)\quad \begin{aligned} X' &= \frac{\partial X_1}{\partial x} + \frac{\partial X_6}{\partial y} + \frac{\partial X_5}{\partial z}, \\ Y' &= \frac{\partial X_6}{\partial x} + \frac{\partial X_2}{\partial y} + \frac{\partial X_4}{\partial z}, \\ Z' &= \frac{\partial X_5}{\partial x} + \frac{\partial X_4}{\partial y} + \frac{\partial X_3}{\partial z}, \end{aligned}$$

$$(163)\quad \begin{aligned} \overline{X} &= \overline{X}_1 \cos(n,x) + \overline{X}_6 \cos(n,y) + \overline{X}_5 \cos(n,z), \\ \overline{Y} &= \overline{X}_6 \cos(n,x) + \overline{X}_2 \cos(n,y) + \overline{X}_4 \cos(n,z), \\ \overline{Z} &= \overline{X}_5 \cos(n,x) + \overline{X}_4 \cos(n,y) + \overline{X}_3 \cos(n,z). \end{aligned}$$

In dem zweiten System bedeutet n die innere Normale auf der Oberfläche des Körpers, und die rechts stehenden $\overline{X}_h$ sind an der Oberfläche zu nehmen. Für die Komponenten X_h sind die Ausdrücke in (103) angegeben; sie sind in der hier benutzten Annäherung lineäre Funktionen der Deformationsgrößen x_h und der Temperaturänderung τ.

Die Gleichungen (162) und (163) bieten demgemäß die Hilfsmittel zur Bestimmung der Verrückungen resp. Deformationen, welche durch das Zusammenwirken gegebener äußerer Kräfte X', ... und $\overline{X}$, ... sowie einer gegebenen Temperaturverteilung hervorgerufen werden. Die analytische Behandlung spezieller Fälle bietet zumeist erhebliche Schwierigkeiten.*) Wir beschränken uns deshalb auf diejenigen einfachsten Probleme, die sich bei gleichförmiger Temperaturverteilung und bei homogener Deformation eines gleichfalls homogenen Körpers ergeben.

In diesem Falle sind τ, sowie die q_h und x_h, also auch die X_h räumlich konstant; es verschwinden in (162) die rechten Seiten, demnach kann ein solcher Zustand nur bei fehlenden körperlichen Kräften eintreten. Sind auch noch die Oberflächenkräfte $\overline{X}$, $\overline{Y}$, $\overline{Z}$ gleich Null, so erfordert (163) das Verschwinden aller X_h im ganzen Innern des Körpers. Der Fall eines keinen mechanischen Einwirkungen ausgesetzten Körpers ist also durch die Bedingungen

(164) $$X_h = 0, \quad h = 1, 2, \ldots 6$$

gegeben. Diese Werte liefern, in (116) eingesetzt, für die Deformationsgrößen x_h die Ausdrücke

(165) $$x_h = a_h \tau,$$

welche sonach einem sich frei ausdehnenden und gleichmäßig temperierten Körper entsprechen.

Berücksichtigt man die durch (31) und (43) gegebene Bedeutung der sechs Deformationsgrößen

$$x_1 = x_x, \quad x_2 = y_y, \quad x_3 = z_z, \quad x_4 = y_z, \quad x_5 = z_x, \quad x_6 = x_y,$$

so erkennt man, daß a_1, a_2, a_3 die linearen thermischen Dilatationen parallel zu den Koordinatenachsen X, Y, Z, und a_4, a_5, a_6 die Änderung der Winkel der resp. in den Koordinatenachsen X, Y, Z zusammenstoßenden Koordinatenebenen messen. Da die Deformation homogen angenommen ist, so gelten diese Formeln für die ganze Ausdehnung des Körpers; ein rechtwinkliges Parallelepipedon von den Kanten l_1, l_2, l_3 parallel zu den Koordinatenachsen würde zu einem geschobenen Parallelepiped mit den Kanten $l_1(1 + a_1\tau)$, $l_2(1 + a_2\tau)$,

*) S. hierzu z. B. Fr. Neumann, Berl. Abh. 1843.

$l_3(1+a_3\tau)$ werden, dessen Flächenwinkel an der nach $-X$, $-Y$, $-Z$ hinliegenden Ecke nach der Bemerkung zu (43) resp. $\frac{1}{2}\pi - a_4\tau$, $\frac{1}{2}\pi - a_5\tau$, $\frac{1}{2}\pi - a_6\tau$ betragen. In den S. 313 und 314 besprochenen Fällen, wo a_4, a_5, a_6 verschwinden, bleibt das Parallelepiped bei der Erwärmung rechtwinklig.

§ 140. Beobachtungsmethoden.

Alle a_h für ein gegebenes Parallelepiped gestatten eine einfache und ziemlich genaue Bestimmung durch die Beobachtung. Die linearen Dilatationen mißt man nach dem Vorgang von Fizeau*) dadurch, daß man die Flächen des Parallelepipeds derart sorgfältig poliert, daß sie als die eine reflektierende Fläche eines Newtonschen Interferenzapparates dienen können. Man stellt (s. Fig. 42) das Parallelepiped π auf eine seiner Flächen und befestigt über ihm eine Platte p aus einem durchsichtigen Material, etwa aus Quarz, so daß im reflektierten einfarbigen Lichte in dem Zwischenraum ζ zwischen Platte und Präparat Interferenzstreifen entstehen. Steht die Platte fest, so werden bei einer Erwärmung des ganzen Systems, also bei einer Veränderung der Dicke des Zwischenraumes, die Streifen wandern, und aus dieser Wanderung kann man auf die lineäre Dilatation des Krystallpräparates in der Richtung normal zu der reflektierenden Fläche schließen. Gleiches gilt, wenn, wie im allgemeinen unvermeidlich, die Platte sich bei der Erwärmung gleichfalls, aber in einer bekannten Weise, hebt. Um letzteres zu bewirken, legt man sie passend auf einen aus Bergkrystall geschliffenen Ring**), (Ringachse parallel Krystallachse), welcher das untersuchte Präparat, mit diesem auf gleicher ebener Unterlage stehend, umschließt. Da die lineäre Dilatation von Bergkrystall parallel der Achse auf anderem Wege genau bestimmbar ist, so geschieht die Hebung der Platte bei der Erwärmung in der Tat in bekannter Weise.

Bezeichnet man den Dilatationskoeffizienten des Quarzes parallel seiner Achse mit a_q, den des Krystalles in der untersuchten Richtung mit a_h, ferner die bezüglichen Längen

*) Fizeau, Compt. rend. T. 58, S. 923, 1864; T. 62, S. 1133 1866; Pogg. Ann. Bd. 123, S. 515, 1864; Bd. 128, S. 564, 1866.

**) Pulfrich, Zeitschr. f. Instrum. Bd. 13, S. 365, 401, 437, 1893.

mit l_q und l_h, so ist die Änderung δd des Abstandes d bei der Temperaturänderung τ gegeben durch

$$\delta d = \tau (l_q a_q - l_h a_h).$$

Bezeichnet Λ die Wellenlänge des benutzten Lichtes in Luft, und sind während der Erwärmung über einen auf der Platte markierten Punkt n Interferenzstreifen hinweggezogen, so ist

$$\tfrac{1}{2} n \Lambda = \tau (l_q a_q - l_h a_h).$$

Aus dieser Formel ist a_h bestimmbar, d. h. also je nach der Aufstellung des Parallelepipeds a_1, a_2 und a_3.

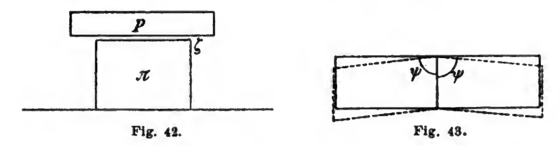


Fig. 42. Fig. 43.

Zur Bestimmung der Winkeländerungen a_4, a_5, a_6 fügt man am besten zwei identische Parallelepipede in nach einer Fläche einander spiegelbildlich entsprechenden Stellungen zusammen und poliert die Flächenpaare normal zu der gemeinsamen Fläche oder befestigt Spiegelplatten auf ihnen, so daß man mit einem Fernrohr die Bilder einer schmalen zur Grenzlinie der beiden Präparate in der spiegelnden Fläche parallelen feinen Lichtlinie beobachten kann (Fig. 43). Bei einer Erwärmung des Präparates bewegen sich diese Bilder relativ zueinander, und die Änderung des Sehwinkels ist dem Vierfachen der Änderung der Winkel ψ der Präparate gleich, woraus sich die Bestimmbarkeit der a_4, a_5, a_6 ergibt.

§ 141. Hauptachsen der thermischen Dilatation.

Die lineäre Dilatation Δ in einer durch die Richtungscosinus α, β, γ gegen die Koordinatenachsen bestimmten Richtung ist nach (30) und (165) gegeben durch

$$(166) \quad \Delta = \tau (\alpha^2 a_1 + \beta^2 a_2 + \gamma^2 a_3 + \beta\gamma a_4 + \gamma\alpha a_5 + \alpha\beta a_6),$$

eine Formel, die nach dem oben Gesagten bei homogener Temperatur gleichfalls in der ganzen Ausdehnung des Körpers

gilt. Ihre Symmetrie ist nach S. 306 diejenige einer zentrischen Fläche zweiten Grades, die man auch direkt zur Konstruktion der Formel heranziehen kann, wenn man $1/\Delta^{1/2}$ als Vektor auf die Richtung (α, β, γ) aufträgt. Demgemäß hat auch die ganze freie thermische Dilatation die Symmetrie eines Ellipsoides, was damit übereinstimmt, daß sich eine Kugel nach S. 274 wirklich in ein Ellipsoid umformt.

Die Richtungen größter und kleinster thermischer Dilatation, die Hauptachsen jener Oberflächen zweiten Grades, werden als die Hauptachsen der thermischen Dilatation bezeichnet. Dieselben sind in der hier eingeführten Annäherung in dem Krystall feste Richtungen, und sie lassen sich, wenn für ein willkürliches Koordinatensystem die sechs Parameter a_h durch die Beobachtung, wie oben gezeigt, gefunden sind, zugleich mit den Koeffizienten der ihnen parallelen Hauptdilatationen aus der Formel (166) nach demselben Verfahren finden, welches zur Bestimmung der Hauptachsen eines Ellipsoides von der Gleichung

$$1 = a_1 x^2 + a_2 y^2 + a_3 z^2 + a_4 yz + a_5 zx + a_6 xy$$

führt. Die Koordinatensysteme, welche mit den Hauptdilatationsachsen zusammenfallen, sind dadurch definiert, daß auf sie bezogen a_4, a_5, a_6 verschwinden, was nach obigem aussagt, daß die Ebenen der Hauptachsen auch bei der Erwärmung zu einander normal bleiben.

Besitzt ein Krystall Symmetrien, so wird die experimentelle Aufsuchung der thermischen Dilatationsachsen ganz oder zum Teil überflüssig. Nach (153) müssen bei einem monoklinen Krystall zwei der Dilatationsachsen in der physikalischen Symmetrieebene, nach (154) bei einem rhombischen Krystall alle Dilatationsachsen in die Krystallachsen fallen. Bei rhomboedrischen, quadratischen, hexagonalen Krystallen werden nach (155) die Dilatationsflächen Rotationsflächen um die ausgezeichnete Krystallachse; bei regulären Krystallen und bei isotropen Körpern degenerieren sie zu Kugeln. In dem Falle des monoklinen Krystalles reicht also die Beobachtung einer Winkeländerung (a_6) zur Festlegung des Dilatationsachsensystemes aus, in den anderen Fällen ist dergl. überhaupt nicht erforderlich.

Wie S. 314 bemerkt, sind die a_h nur innerhalb sehr kleiner Temperaturbereiche als konstant zu betrachten und

variieren bei größeren τ erheblich mit dieser Größe. Demgemäß sind denn auch die Größen und die Lagen der thermischen Hauptdilatationen für die gleiche Temperaturänderung im allgemeinen mit der Ausgangstemperatur variabel. Nur wenn der Krystall Symmetrien besitzt, wird die Bewegung der Dilatationsachsen eingeschränkt oder aufgehoben. Bei einem rhombischen Krystall müssen z. B. bei jeder Temperatur die Dilatationsachsen mit den Krystallachsen zusammenfallen.

Im folgenden sind Zahlwerte für die Hauptdilatationskoeffizienten einiger bekannter Krystalle, zumeist nach den Beobachtungen von Fizeau, zusammengestellt; sie beziehen sich auf die mittlere Temperatur 40° Celsius und gelten nur für diese, da die Dilatation der untersuchten Krystalle merklich mit der Temperatur variiert. Gemäß dem S. 315 Gesagten sollen hier aber Folgerungen aus dieser Veränderlichkeit nicht gezogen werden; es handelt sich nur darum, eine Vorstellung von der Größenordnung der Dilatationskonstanten zu geben und einige Zahlen für weiter zu machende Anwendungen bereit zu stellen.

Rhombische Krystalle.

Topas	$a_1 = 4{,}84.10^{-6}$,	$a_2 = 4{,}14.10^{-6}$,	$a_3 = 5{,}92.10^{-6}$
Baryt	$a_1 = 14{,}3.10^{-6}$,	$a_2 = 22{,}5.10^{-6}$,	$a_3 = 14{,}9.10^{-6}$

Rhomboedrische und hexagonale Krystalle.

Bergkrystall	$a_1 = a_2 = 14{,}2.10^{-6}$,	$a_3 = 7{,}8.10^{-6}$
Kalkspat	$a_1 = a_2 = -5{,}4.10^{-6}$,	$a_3 = 26{,}3.10^{-6}$
Jodsilber	$a_1 = a_2 = 0{,}65.10^{-6}$,	$a_3 = -3{,}97.10^{-6}$
Beryll	$a_1 = a_2 = 1{,}37.10^{-6}$,	$a_3 = -1{,}06.10^{-6}$

Reguläre Krystalle.

Steinsalz	$a_1 = a_2 = a_3 = 40{,}6.10^{-6}$
Flußspat	$a_1 = a_2 = a_3 = 19{,}5.10^{-6}$

Kalkspat zieht sich also normal, Beryll und Jodsilber parallel der Hauptachse mit steigender Temperatur zusammen.

Von den Anwendungen, welche diese Zahlen gestatten, sei hier nur die auf die Berechnung der Konstanten α der räumlichen Dilatation erwähnt. Da nach (44) die räumliche Dilatation δ gegeben ist durch

$$\delta = x_1 + x_2 + x_3 = (a_1 + a_2 + a_3)\tau,$$

so ist

(167) $$a = a_1 + a_2 + a_3.$$

Bezüglich der sich ergebenden Zahlwerte ist zu beachten, daß unter den mit einer negativen linearen Dilatation behafteten Körpern der eine, Jodsilber nämlich, auch eine negative räumliche Dilatation (analog dem Wasser) besitzt. Man erhält hier

$$a = -2{,}67.10^{-6}.$$

§ 142. Thermische Winkeländerungen.

Sind für irgend ein Koordinatensystem die sechs Deformationskoeffizienten a_h bekannt, so lassen sich nach (42) die thermischen Winkeländerungen zwischen zwei beliebigen an dem homogen temperierten Präparat befindlichen Ebenen bestimmen; es gilt nämlich, falls $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \alpha_2, \beta_2, \gamma_2$ die Richtungscosinus der Normalen auf den beiden Ebenen, χ den ursprünglichen Winkel zwischen ihnen und ν dessen Vergrößerung bezeichnen,

(168) $$\begin{aligned}\nu \sin\chi = \tau\Big[&2(\alpha_1\alpha_2 a_1 + \beta_1\beta_2 a_2 + \gamma_1\gamma_2 a_3)\\ &+ a_4(\beta_1\gamma_2 + \gamma_1\beta_2) + a_5(\gamma_1\alpha_2 + \alpha_1\gamma_2) + a_6(\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2)\Big]\\ &- (\Delta_1 + \Delta_2)\cos\chi;\end{aligned}$$

dabei ist für Δ_1 und Δ_2 der für die Richtungen der beiden Normalen geltende Wert der linearen Dilatation gemäß (166) einzusetzen. Diese Formel gibt z. B. ganz allgemein die Änderung der Winkel eines natürlichen Krystallpolyeders mit der Temperatur an.

Sie erhält ihre einfachste Gestalt, wenn man sie (was die Allgemeinheit nicht beschränkt) auf die Hauptachsen der thermischen Dilatation bezieht, die nach dem oben Gesagten in gewissen Fällen ganz direkt erkennbar sind. Hier verschwinden die a_4, a_5, a_6, und wir erhalten bei Einführung aller Werte:

(169) $$\begin{aligned}\nu \sin\chi = \tau\Big[&a_1\big(2\alpha_1\alpha_2 - (\alpha_1^2 + \alpha_2^2)\cos\chi\big)\\ &+ a_2\big(2\beta_1\beta_2 - (\beta_1^2 + \beta_2^2)\cos\chi\big)\\ &+ a_3\big(2\gamma_1\gamma_2 - (\gamma_1^2 + \gamma_2^2)\cos\chi\big)\Big].\end{aligned}$$

Die Formel zeigt u. a. einfach, daß an Krystallen des regulären Systems (ebenso, wie an isotropen Körpern) kein Flächenwinkel durch homogene Erwärmung geändert wird; denn wenn $a_1 = a_2 = a_3$ ist, so wird der Ausdruck rechts wegen $\cos\chi = \alpha_1\alpha_2 + \beta_1\beta_2 + \gamma_1\gamma_2$ identisch gleich Null.

Eine weitere Vereinfachung resultiert, wenn man spezielle Fälle betrachtet, insbesondere, wenn man die Winkel einer beliebigen Ebene gegen eine thermische Symmetrieebene, d. h. gegen eine der Ebenen der thermischen Hauptdilatationsachsen, untersucht. Wählt man die XY-Ebene als Ebene (2), so ist $\alpha_2 = 0$, $\beta_2 = 0$, $\gamma_2 = 1$, also $\cos\chi = \gamma_1$ zu setzen, und es resultiert

$$(170)\qquad \nu \sin\chi = -\tau\gamma_1 \left[a_1\alpha_1^2 + a_2\beta_1^2 - a_3(1-\gamma_1^2)\right].$$

Ist noch gar $a_1 = a_2$, wie bei den Krystallen des rhomboedrischen, des quadratischen und des hexagonalen Systems, so folgt

$$(171)\qquad \nu \sin\chi = -\tau\gamma_1(1-\gamma_1^2)(a_1 - a_3);$$

die Winkeländerung hängt hier also, wie zu erwarten, nur von dem Winkel zwischen der Normalen der untersuchten Fläche und der Z-Achse ab und verschwindet, wenn dieser Winkel gleich 0° oder 90° ist.

Wir wollen diese Formel benutzen, um für Kalkspat die Änderung des Winkels einer Spaltungsfläche gegen die zur Hauptachse normale Ebene bei einer Temperaturänderung zu berechnen. Hier ist der Winkel χ nahezu 45°, also $\gamma^2 = \frac{1}{2}$; nach S. 321 ist ferner für 40° Celsius $a_1 = -5{,}4.10^{-6}$, $a_3 = 26{,}3.10^{-6}$; somit resultiert

$$\nu = +\tau \cdot 11{,}2.10^{-6},$$

der Winkel zwischen der Normalen der Fläche und der Z-Achse wächst, denn das Spaltungsstück verlängert sich parallel der Z-Achse.

§ 143. Thermische Drucke bei verhinderter Deformation.

Unter Benutzung der Beziehung

$$(172)\qquad X_h = D_h + q_h\tau,$$

die sich aus der Kombination von (103) und (105) ergibt,

schreiben sich die Systeme (162) und (163) für einen homogenen Körper, d. h. bei räumlich konstanten q_h,

$$(173)\quad X' = \frac{\partial D_1}{\partial x} + \frac{\partial D_6}{\partial y} + \frac{\partial D_5}{\partial z} + q_1 \frac{\partial \tau}{\partial x} + q_6 \frac{\partial \tau}{\partial y} + q_5 \frac{\partial \tau}{\partial z},$$

u. s. f., sowie

$$(174)\quad \begin{aligned} \overline{X} &= \overline{D}_1 \cos(n,x) + \overline{D}_6 \cos(n,y) + \overline{D}_5 \cos(n,z) \\ &\quad + \overline{\tau}\big(q_1 \cos(n,x) + q_6 \cos(n,y) + q_5 \cos(n,z)\big), \end{aligned}$$

u. s. f. Diese Formeln enthalten die Lösung der Aufgabe, die körperlichen und die Oberflächenkräfte zu bestimmen, die bei einer gegebenen Temperaturänderung verlangte Deformationen hervorzubringen vermögen. Man erhält nämlich aus den Gleichungen direkt die Ausdrücke für die gesuchten Kraftkomponenten, wenn man nur auf den rechten Seiten die vorgeschriebenen Werte der τ und x_h einsetzt, wobei die Formeln (105), d. h. die Beziehungen $D_h = -\sum_k c_{hk} x_k$, für die D_h zu benutzen sind.

Der einfachste Fall ist der einer räumlich konstanten Temperatur und einer homogenen Deformation, wo also weder τ noch die x_h, resp. die D_h, die Koordinaten enthalten; hier ist, wie schon S. 317 benutzt, $X' = 0$, $Y' = 0$, $Z' = 0$, körperliche Kräfte kommen nicht in Betracht. Die weitere Spezialisierung $\tau = 0$, die auf ein rein elastisches Problem führt, kann unberücksichtigt bleiben; dagegen ist der Fall verschwindender Deformationen x_h und demgemäß verschwindender D_h von großem Interesse. Das hier sich aus (174) ergebende System

$$(175)\quad \begin{aligned} \overline{X} &= \tau\big(q_1 \cos(n,x) + q_6 \cos(n,y) + q_5 \cos(n,z)\big), \\ \overline{Y} &= \tau\big(q_6 \cos(n,x) + q_2 \cos(n,y) + q_4 \cos(n,z)\big), \\ \overline{Z} &= \tau\big(q_5 \cos(n,x) + q_4 \cos(n,y) + q_3 \cos(n,z)\big) \end{aligned}$$

liefert die Werte der äußeren Druckkomponenten, die erforderlich sind, um bei um τ gesteigerter Temperatur die Deformation des Körpers vollständig aufzuheben, d. h., seine Gestalt und Dimension zwangsweise ungeändert zu erhalten.

Man erkennt, daß hierzu im allgemeinen keineswegs ein allseitig gleicher normaler Druck p ausreicht. Ein solcher

würde nämlich die Komponenten

$$\overline{X} = p \cos(n, x), \quad \overline{Y} = p \cos(n, y), \quad \overline{Z} = p \cos(n, z)$$

liefern, mit denen die obigen Gleichungen nur dann zu befriedigen sind, wenn bei Einführung einer Bezeichnung q gilt

(176) $$q_1 = q_2 = q_3 = q \text{ und } q_4 = 0, \quad q_5 = 0, \quad q_6 = 0,$$

d. h., wenn die thermischen Drucke selbst jederzeit normal gegen das Flächenelement wirken.

Die q_h sind direkt kaum zu beobachten; man muß sie gemäß den Formeln (117)

(177) $$\sum_k c_{hk} a_k = q_h$$

aus den beobachtbaren Deformationskoeffizienten a_k und den Elastizitätskonstanten c_{hk} berechnen, wobei die letzteren Größen für Krystalle nicht allzu genau meßbar sind. Immerhin lassen die Bestimmungen keinen Zweifel darüber, daß die Parameter q_h (außer bei regulären Krystallen und isotropen Körpern) die Beziehungen (176) nicht erfüllen, daß also der nach den Symmetrieverhältnissen mögliche allgemeinste Fall in Wirklichkeit auch eintritt.

Besitzt der Krystall die Form eines Prismas, dessen Kanten den Koordinatenachsen parallel sind, so ergeben die Formeln (175) für die drei Flächen mit den inneren Normalen parallel zu $\pm x$, zu $\pm y$, zu $\pm z$ die Komponenten

$$\overline{X} = \pm \tau q_1, \quad \overline{Y} = \pm \tau q_6, \quad \overline{Z} = \pm \tau q_5,$$
$$\overline{X} = \pm \tau q_6, \quad \overline{Y} = \pm \tau q_2, \quad \overline{Z} = \pm \tau q_4,$$
$$\overline{X} = \pm \tau q_5, \quad \overline{Y} = \pm \tau q_4, \quad \overline{Z} = \pm \tau q_3.$$

Die Vergleichung mit (177) ergibt, daß, wenn die Koordinatenachsen in die Hauptachsen der thermischen Dilatation fallen, für welche $a_4 = 0$, $a_5 = 0$, $a_6 = 0$ ist, damit doch nicht notwendig die tangentialen Drucke $q_4 \tau$, $q_5 \tau$, $q_6 \tau$ verschwinden, denn es ist

(178) $$\begin{aligned} q_4 &= c_{41} a_1 + c_{42} a_2 + c_{43} a_3, \\ q_5 &= c_{51} a_1 + c_{52} a_2 + c_{53} a_3, \\ q_6 &= c_{61} a_1 + c_{62} a_2 + c_{63} a_3, \end{aligned}$$

und die hierin auftretenden c_{hk} verschwinden im allgemeinen nicht.

Bezeichnet man also dasjenige Koordinatenkreuz, für welches die q_4, q_5, q_6 verschwinden, gegen dessen Koordinatenebenen also die thermischen Drucke normal wirken, als das System der thermischen Hauptdruckachsen, so ergibt sich der Satz:

Das System der thermischen Hauptdruckachsen ist nicht notwendig parallel dem der thermischen Hauptdilatationsachsen.

Die abweichende Lage der beiden Achsenkreuze ist allerdings nach Symmetrie nur bei den Krystallen des triklinen und des monoklinen Systems möglich. Bei den Krystallen des rhombischen und des quadratischen Systems verschwinden, wie die Ausdrücke (141) und (142) für das elastische Potential zeigen, alle in (178) auftretenden Elastizitätskonstanten, und gleiches gilt nach den Bemerkungen am Schluß von § 136 für die Krystalle des hexagonalen und des rhomboedrischen Systems. In der Tat ist für letztere nach S. 314 und 312 $a_1 = a_2$ und $c_{41} + c_{42} = 0$, $c_{51} + c_{52} = 0$; die übrigen in (178) vorkommenden c_{hk} verschwinden einzeln.

Bei isotropen Körpern und regulären Krystallen, wo die Beziehungen (176) gültig sind, ergibt sich für den nach allen Richtungen gleichen Druck p der Ausdruck

$$p = q\tau; \tag{179}$$

zugleich nimmt (177) die Gestalt an

$$a(c + 2c_1) = q. \tag{180}$$

Um die Bedeutung dieser Beziehung zu erkennen, wollen wir den betrachteten Körper isothermisch mit einem beliebigen allseitig gleichen Drucke p' komprimieren. Hier liefern die Formeln (174) das System

$$\begin{aligned} p'\cos(n,x) &= D_1\cos(n,x) + D_6\cos(n,y) + D_5\cos(n,z),\\ p'\cos(n,y) &= D_6\cos(n,x) + D_2\cos(n,y) + D_4\cos(n,z),\\ p'\cos(n,z) &= D_5\cos(n,x) + D_4\cos(n,y) + D_3\cos(n,z), \end{aligned} \tag{181}$$

dem durch die Werte

$$D_1 = D_2 = D_3 = p', \quad D_4 = 0, \quad D_5 = 0, \quad D_6 = 0 \tag{182}$$

genügt werden kann.

Nun sind die Ausdrücke für die normalen Drucke D_1, D_2, D_3 bei isotropen Medien nach (146) sofort angebbar; die drei ersten Formeln (182) lauten somit ausführlich

$$
\begin{aligned}
-p' &= cx_1 + c_1(x_2 + x_3),\\
-p' &= c_1x_1 + cx_2 + c_1x_3,\\
-p' &= c_1(x_1 + x_2) + cx_3,
\end{aligned}
\tag{183}
$$

und ihre Summe liefert

$$
-3p' = (c + 2c_1)\,\delta, \quad \delta = \frac{-3}{c + 2c_1}p'. \tag{184}
$$

Das Aggregat $3/(c + 2c_1)$ ist somit der Koeffizient der räumlichen Kompression (da ein negatives δ einer Kompression entspricht), den wir in § 96 u. f. mit β bezeichnet haben. Da außerdem in unserem Falle nach (167) $3a = \alpha$ ist, so läßt sich jetzt (179) unter Rücksicht auf (180) schreiben

$$
p = \alpha\tau/\beta,
$$

ein Ausdruck, der mit (58) auf S. 219 identisch ist, da hier p die Druck-, τ die Temperaturvergrößerung darstellt. Durch unsere Überlegung ist also der Parameter β auf die Elastizitätskonstanten des Körpers zurückgeführt. —

Nachstehend sind die Werte der Konstanten q_h für einige bekannte Krystalle mitgeteilt, bei denen die Systeme der thermischen Druck- und Dilatationsachsen nach Symmetrie zusammenfallen.*) Die Einheiten sind kg pro cm², was nach S. 73 mit Atmosphären merklich übereinkommt. Die zur Berechnung erforderlichen Zahlwerte der Elastizitätskonstanten sind in § 148 angegeben.

Rhombische Krystalle.

Topas $q_1 = 24{,}3, \quad q_2 = 26{,}3, \quad q_3 = 25{,}6.$
Baryt $q_1 = 27{,}6, \quad q_2 = 28{,}8, \quad q_3 = 26{,}3.$

Rhomboedrische und hexagonale Krystalle.

Bergkrystall $q_1 = q_2 = 14{,}4, \quad q_3 = 12{,}5.$
Kalkspat $q_1 = q_2 = 2{,}01, \quad q_3 = 16{,}3.$
Beryll $q_1 = q_2 = 4{,}39, \quad q_3 = -0{,}71.$

Reguläre Krystalle.

Steinsalz $q_1 = q_2 = q_3 = 30{,}1.$
Flußspat $q_1 = q_2 = q_3 = 50{,}5.$

*) W. Voigt, Wied. Ann. Bd. 36, S. 754, 1889.

Insbesondere die Krystalle der zweiten Gruppe zeigen große Abweichungen zwischen den Konstanten der thermischen Drucke für verschiedene Richtungen. Der bei Beryll sich ergebende negative Wert für den thermischen Druck nach der Hauptachse geht einigermaßen dem negativen Druck des Wassers zwischen 0° und 4° Celsius parallel.

Für einige isotrope Körper finden sich die Werte der $q = dp/d\vartheta$ auf S. 220.

§ 144. Der longitudinal gepreßte Stab.

Auch das Problem des einseitig gepreßten oder gedehnten Stabes, das in § 111 u. f. behandelt ist, läßt sich an die vorstehenden allgemeinen Formeln anschließen.

Wählen wir die Z-Achse zur Stabachse, so ist, da die Mantelfläche frei sein soll, für diese nach (163) gültig

$$\begin{aligned} 0 &= \overline{X}_1 \cos(n,x) + \overline{X}_6 \cos(n,y), \\ 0 &= \overline{X}_6 \cos(n,x) + \overline{X}_2 \cos(n,y), \\ 0 &= \overline{X}_5 \cos(n,x) + \overline{X}_4 \cos(n,y), \end{aligned} \tag{185}$$

ein System, dem genügt wird, wenn im ganzen Stab ist

$$X_1 = 0, \quad X_2 = 0, \quad X_4 = 0, \quad X_5 = 0, \quad X_6 = 0. \tag{186}$$

Auf die Grundflächen Q soll eine drückende Kraft vom gesamten Betrag P in gleichmäßiger Verteilung wirken; es muß also für das negative Ende, wo $(n,z) = 0$ und $\overline{Z} = +P/Q$ ist, und für das positive Ende, wo $(n,z) = 180^0$ und $\overline{Z} = -P/Q$ ist, übereinstimmend gelten

$$0 = \overline{X}_5, \quad 0 = \overline{X}_4, \quad P/Q = \overline{X}_3.$$

Von diesen Gleichungen sind die ersten beiden durch (186) bereits identisch erfüllt; die letzten werden befriedigt, wenn im ganzen Stabe $X_3 = P/Q$ ist.

Ziehen wir nun die allgemeinen Werte der X_h für isotrope Medien heran, die sich aus (103) und (146) ergeben, so haben wir folgende Formeln:

$$\begin{aligned} 0 &= c x_1 + c_1 (x_2 + x_3) - q\tau, \\ 0 &= c_1 x_1 + c x_2 + c_1 x_3 - q\tau, \\ -P/Q &= c_1 (x_1 + x_2) + c x_3 - q\tau, \\ 0 &= c_2 x_4, \quad 0 = c_2 x_5, \quad 0 = c_2 x_6. \end{aligned}$$

Die letzten drei Gleichungen zeigen, daß die Winkeländerungen zwischen den Koordinatenebenen verschwinden. Aus den ersten drei Gleichungen kann man x_1 und x_2 — die offenbar untereinander gleich sind, — eliminieren und erhält dann

$$-\frac{P}{Q}=\frac{(c-c_1)(c+2c_1)}{c+c_1}x_3-\frac{q(c-c_1)}{c+c_1}\tau$$

als die Beziehung zwischen Spannung, Längsdilatation und Temperaturänderung.

Schreibt man diese Formel

$$(188)\qquad x_3=\frac{q\tau}{c+2c_1}-\frac{P(c+c_1)}{Q(c-c_1)(c+2c_1)}$$

und stellt ihr die Gleichung (124) für den Stab von S. 254 gegenüber, welche lautete:

$$\frac{dL}{L}=\alpha_{,}d\vartheta-\beta_{,}dP,$$

so ergibt sich folgendes. x_3 entspricht jetzt genau dL/L, τ der Temperaturänderung $d\vartheta$, P der Druckänderung dP; es ist somit der thermische lineäre Dilatationskoeffizient

$$\alpha_{,}=\frac{q}{c+2c_1},$$

was mit (180) übereinstimmt, und

$$\beta_{,}=\frac{c+c_1}{Q(c-c_1)(c+2c_1)},$$

wodurch der elastische longitudinale Kompressionskoeffizient auf die Elastizitätskonstanten zurückgeführt ist.

§ 145. Adiabatische Temperaturänderung.

Adiabatische Vorgänge sind solche, bei denen die Entropie konstant bleibt; da nun nach S. 300 in dem oben gebildeten Ausdruck (102) für die Entropie η' der Volumeneinheit die additive Konstante Null gesetzt ist, so daß η' mit verschwindenden τ und x_h verschwindet, so sind adiabatische Vorgänge, die von dem Anfangszustand verschwindender τ und x_h ausgehen, durch die Beziehung $\eta'=0$ gegeben.

Demgemäß lautet die Beziehung zwischen adiabatischen Deformationen und Temperaturänderungen nach (102) bei Berücksichtigung der Bedeutung (112) von r

$$\vartheta_0 \Sigma q_k x_k + \gamma_x' \tau = 0, \tag{189}$$

und die entsprechende zwischen adiabatischen Drucken und Temperaturänderungen gemäß (122) und (124)

$$\vartheta_0 \Sigma a_k X_k - \gamma_X' \tau = 0. \tag{190}$$

Dabei bezeichnet ϑ_0 die absolute Ausgangstemperatur; die Temperaturänderungen τ sind in beiden Formeln die gleichen, wenn die x_h und die X_h sich auf denselben Vorgang beziehen, d. h., wenn zwischen den x_h, den X_h und τ die Beziehungen (103) stattfinden.

Bei Einführung der Hauptachsen der thermischen Drucke und der thermischen Dilatationen (die nach S. 326 in den meisten Fällen übereinstimmen) als Koordinatenachsen erhalten wir einfacher

$$(191) \qquad \begin{aligned} &\vartheta_0 (q_1 x_1 + q_2 x_2 + q_3 x_3) + \gamma_x' \tau = 0, \\ &\vartheta_0 (a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3) - \gamma_X' \tau = 0; \end{aligned}$$

für reguläre Krystalle oder isotrope Körper gilt unabhängig vom Koordinatensystem wegen $x_1 + x_2 + x_3 = \delta$, $X_1 + X_2 + X_3 = \Delta$:

$$\vartheta_0 q \delta + \gamma_x' \tau = 0, \quad \vartheta_0 a \Delta - \gamma_X' \tau = 0. \tag{192}$$

In den Gleichungen (191) kommen nur die linearen Dilatationen resp. die Normaldrucke parallel den Hauptachsen vor. In (192) tritt überhaupt nur die räumliche Dilatation δ, resp. die ihr parallel gehende Summe Δ der drei Normaldrucke gegen die Koordinatenebenen auf; hieraus folgt, daß alle Deformationen, welche den letzteren Größen verschwindende Werte geben, bei regulären Krystallen und bei isotropen Körpern keine Temperaturänderung erregen. Die Drillung eines isotropen Stabes um seine Achse bewirkt keine räumliche Dilatation; eine solche ruft also auch keine adiabatische Temperaturänderung hervor.

Voraussetzung für die Gültigkeit dieses Resultates ist natürlich die Anwendbarkeit des fundamendalen Ansatzes (100) mit von der Temperatur unabhängigen Parametern c_{hk}, q_h, r. Liegen die Verhältnisse so, daß die letztere Annahme un-

zulässig ist, daß also auf die allgemeinen Formeln des § 139 zurückzugreifen ist, so hört diese Folgerung auf, richtig zu sein. In der Tat haben Beobachtungen von Wassmuth*) Temperaturänderungen bei adiabatisch gedrillten cylindrischen Stäben aus isotroper Substanz (z. B. Stahl) festgestellt.

Die Theorie derselben liefert der allgemeinere Ausdruck (158) für η', der für isotrope Medien nach den S. 310 und 312 angegebenen Beziehungen für die Parameter q_h und c_{hk} die Form annimmt

$$(193)\quad \eta' = -\tfrac{1}{2}\left[\frac{dc_1}{d\tau}\delta^2 + \frac{dc_2}{d\tau}\left(2(x_1^2+x_2^2+x_3^2)+(x_4^2+x_5^2+x_6^2)\right)\right] + \frac{d(q\tau)}{d\tau}\delta + \tfrac{1}{2}\frac{d(r\tau^2)}{d\tau}.$$

Bei einem gedrillten Kreiscylinder werden die einzelnen Querschnitte um Beträge aus ihrer ursprünglichen Position gedreht, die dem Abstand von dem festen Ende proportional sind. Fällt die Z-Achse in die Cylinderachse, der Koordinatenanfang in den festen Querschnitt, so ist demgemäß

$$\delta x = -yz\psi, \quad \delta y = -xz\psi, \quad \delta z = 0,$$

wobei die Konstante ψ die auf die Längeneinheit bezogene Drillung bedeutet. Hieraus folgt gemäß (131)

$$x_1 = 0,\ x_2 = 0,\ x_3 = 0,\ x_4 = x\psi,\ x_5 = -y\psi,\ x_6 = 0,$$

somit $\delta = x_1 + x_2 + x_3 = 0$, und die Beziehung $\eta' = 0$ liefert hier, wenn noch $x^2 + y^2 = a^2$ gesetzt wird,

$$a^2\psi^2\frac{dc_2}{d\tau} = \frac{dr\tau^2}{d\tau}.$$

Nun ist die adiabatische Temperaturänderung sehr klein; es kann somit das Glied $\tau^2 dr/d\tau$ vernachlässigt, auch r gemäß (112) mit γ_x'/ϑ_0 identifiziert werden, so daß resultiert

$$a^2\psi^2\vartheta_0\frac{dc_2}{d\tau} = 2\gamma_x'\tau.$$

Nach dieser Formel ist die Temperaturänderung dem Quadrat des Abstandes a von der Cylinderachse proportional;

*) Wassmuth, Wien. Ber. Bd. 111, S. 996, 1902.

beobachtbar ist aber nur das Temperaturmittel τ_m für den Querschnitt, d. h., wenn R den Cylinderradius bezeichnet, die Größe

(194) $$\tau_m = \frac{R^2 \psi^2 \vartheta_0}{4 \gamma_x'} \frac{dc_2}{d\tau}.$$

Geschieht die Drillung ψ bei konstanter Temperatur, so steht sie, wie hier nur erwähnt werden soll, mit dem drillenden Moment N in der Beziehung

$$\psi = \frac{2N}{c_2 \pi R^4}.$$

Die Konstante c_2 stellt also den spezifischen Drillungswiderstand der Substanz des Cylinders dar, und Formel (194) ergibt bei adiabatischer Drillung eine Temperatursteigerung oder Abnahme, je nachdem dieser Widerstand mit der Temperatur zu- oder abnimmt.

Ganz ähnlich wie das Problem der Drillung läßt sich auch dasjenige der Biegung behandeln, über welches Beobachtungen noch nicht publiziert sind. Wir kehren weiterhin zu den früheren (ersten) Annäherungen zurück.

§ 146. Das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstanter Spannung und bei konstanter Deformation.

Um die Deformationen x_h isothermisch, d. h. bei der Temperatur $\tau = 0$ hervorzubringen, würde ein System von Drucken D_h nötig sein, das nach (116) gegeben ist durch

(195) $$x_h = -\sum_k s_{hk} D_k.$$

Setzt man diese Ausdrücke in Formel (189) ein, so ergibt sich nach (115)

$$\vartheta_0 \Sigma a_h D_h - \gamma_x' \tau = 0,$$

und bei Kombination mit (190)

(196) $$\frac{\gamma_X'}{\gamma_x'} = \frac{\Sigma a_h X_h}{\Sigma a_h D_h};$$

der Quotient aus der spezifischen Wärme bei konstanter Spannung und derjenigen bei konstanter Deformation ist gleich dem Quotienten aus einer homogenen linearen Funktion derjenigen Druck-

komponenten X_h, welche eine beliebige Deformation adiabatisch, und derselben Funktion der Druckkomponenten D_h, welche die gleiche Deformation isothermisch hervorrufen. Die Parameter der linearen Funktion sind die thermischen Deformationskoeffizienten a_h.

Läßt man umgekehrt die Druckkomponenten X_h isothermisch wirken und bezeichnet die so von ihnen hervorgerufenen Deformationsgrößen durch d_h, so gilt nach (103)

$$X_h = -\sum_k c_{hk} d_k. \tag{197}$$

Die Einführung dieser Ausdrücke in (190) liefert bei Rücksicht auf (117)

$$\vartheta_0 \Sigma q_h d_h + \gamma'_X \tau = 0 \tag{198}$$

und bei Kombination mit (189)

$$\frac{\gamma'_X}{\gamma'_x} = \frac{\Sigma q_h d_h}{\Sigma q_h x_h}. \tag{199}$$

Der Quotient aus der spezifischen Wärme bei konstanter Spannung und derjenigen bei konstanter Deformation ist auch gleich dem Quotienten aus einer homogenen linearen Funktion der durch ein Spannungssystem isothermisch und derselben Funktion der durch das gleiche Spannungssystem adiabatisch hervorgerufenen Deformationsgrößen; die Parameter der linearen Funktion sind die thermischen Druckkoeffizienten q_h.

Man erkennt in diesem Satz eine Erweiterung des auf S. 222 ausgesprochenen. In der Tat liefert Formel (189) und (198) für isotrope Körper

$$\vartheta_0 q \delta_\eta = -\gamma'_x \tau, \quad \vartheta_0 q \delta_\tau = -\gamma'_X \tau,$$

wobei δ_η die räumliche Dilatation bei konstanter Entropie, δ_τ diejenige bei konstanter Temperatur bezeichnet, und diese Formeln sind mit (66) und (67) auf S. 222 gleichwertig.

§ 147. Adiabatische Elastizitätskonstanten und -moduln.

Entnimmt man aus (189) den Wert von τ und setzt ihn in die Formeln (102) ein, so resultiert als speziell für adiabatische Deformationen gültig

(200) $$X_h = -\sum_k x_k\left(c_{hk} + \frac{\vartheta_0 q_h q_k}{\gamma'_x}\right) = -\sum_k x_k c'_{hk},$$

wobei c'_{hk} eine neue Bezeichnung ist. Diese Formel ist völlig gleichgestaltet der nach (105) für isothermische Deformationen gültigen

$$D_h = -\sum_k x_k c_{hk},$$

nur die Parameter haben einen anderen Wert; an Stelle der isothermischen Elastizitätskonstanten c_{hk} treten die adiabatischen Elastizitätskonstanten

(201) $$c'_{hk} = c_{hk} + \frac{\vartheta_0 q_h q_k}{\gamma'_x}.$$

Das Gleiche läßt sich mit dem Wert von τ aus (190) und der Formel (123) ausführen und liefert für adiabatische Deformationen

(202) $$x_h = -\sum_k X_k\left(s_{hk} - \frac{\vartheta_0 a_h a_k}{\gamma'_X}\right) = -\sum_k X_k s'_{hk},$$

wobei s'_{hk} eine Abkürzung ist. Dies geht den Beziehungen (125)

$$d_h = -\sum X_k s_{hk}$$

für isothermische Vorgänge parallel; an Stelle der isothermischen Elastizitätsmoduln s_{hk} treten die adiabatischen Elastizitätsmoduln

(203) $$s'_{hk} = s_{hk} - \frac{\vartheta_0 a_h a_k}{\gamma'_X}.$$

Es mag darauf hingewiesen werden, daß diese Ausdrücke für X_h und für x_h Potentiale haben, aus denen sie durch Differentiation nach x_h resp. nach X_h abgeleitet werden können, in Übereinstimmung mit dem S. 286 angeführten Satz, daß für adiabatische Kreisprozesse das Integral über die Arbeit $(\int)\bar{d}A$ verschwinden muß.

Während die in der Elastizitätstheorie behandelten Gleichgewichtsprobleme sich auf isothermische Deformationen beziehen, betreffen die ebenda durchgeführten Bewegungsprobleme in weitaus größter Zahl adiabatische Deformationen; denn bei den Schallschwingungen kann von

dem Ausgleich der durch die Deformationen entstandenen Temperaturdifferenzen in großer Annäherung abgesehen werden. Das Vorstehende zeigt, daß man für beide Gattungen von Problemen gleichgestaltete Formeln, aber mit verschiedenen Werten der Parameter zu benutzen hat.

Die adiabatischen Konstanten und Moduln lassen sich aus den betreffenden isothermischen Größen, aus den Koeffizienten der thermischen Drucke und Deformationen, sowie aus den spezifischen Wärmen bei konstanter Deformation resp. konstanter Spannung berechnen. Ihre Unterschiede von den isothermischen Größen sind im allgemeinen klein; man kann daher für γ'_x, wie für γ'_X, das direkt beobachtbare γ'_p setzen.

Um die Resultate für isotrope Körper zu spezialisieren, hat man die Beziehungen (136) und (156) zu beachten. Es findet sich dann

(204)
$$c' = c + \frac{\vartheta_0 q^2}{\gamma'_x}, \quad c'_1 = c_1 + \frac{\vartheta_0 q^2}{\gamma'_x}, \quad c'_2 = c_2,$$
$$s' = s - \frac{\vartheta_0 a^2}{\gamma'_X}, \quad s'_1 = s_1 - \frac{\vartheta_0 a^2}{\gamma'_X}, \quad s'_2 = s_2,$$

und die Druckkomponenten nehmen die Werte an

(205)
$$-X_1 = c x_1 + c_1 (x_2 + x_3) + \frac{\vartheta_0 q^2}{\gamma'_x}\delta,$$
$$-X_2 = c_1 x_1 + c x_2 + c_1 x_3 + \frac{\vartheta_0 q^2}{\gamma'_x}\delta,$$
$$-X_3 = c_1 (x_1 + x_2) + c x_3 + \frac{\vartheta_0 q^2}{\gamma'_x}\delta,$$
$$-X_4 = c_2 x_4, \quad -X_5 = c_2 x_5, \quad -X_6 = c_2 x_6.$$

Hieraus folgt, daß nur bei Deformationen, welche der räumlichen Dilatation δ einen von Null verschiedenen Wert geben, der Unterschied zwischen isothermischen und adiabatischen Parametern zur Geltung kommt. Bei der Fortpflanzung ebener Wellen lassen die transversalen Schwingungen bekanntlich die Dichte ungeändert, während die longitudinalen sie ändern; es werden also nur die letzteren durch die oben erörterten Umstände beeinflußt.

§ 148. Zahlwerte.

Zur Illustration der allgemeinen Resultate der letzten Abschnitte mögen für einige Krystalle und isotrope Körper nunmehr numerische Daten zusammengestellt werden. In der ersten Reihe sind die Dichte ϱ und die kalorisch gemessene spezifische Wärme c_p aufgeführt, aus der γ_p' gemäß der Relation $\gamma_p' = J\varrho c_p$ folgt. Daran ist das Verhältnis $\varkappa = \gamma_X'/\gamma_x'$ der spezifischen Wärme bei konstanter Spannung und konstanter Deformation geschlossen, das sich aus (118) berechnet, indem man bildet

$$\varkappa = 1 + \frac{\vartheta_0}{\gamma_x'} \Sigma q_k a_k$$

und in dem kleinen Glied rechts γ_x' mit γ_p' vertauscht. Weiter folgen die isothermischen Elastizitätskonstanten c_{hk} und die Differenzen der adiabatischen und isothermischen $c'_{hk} - c_{hk}$, an denen überall der Faktor 10^5 fortgelassen ist. Die benutzten Einheiten sind, wie S. 328, kg pro cm².

Rhombische Krystalle

Topas $\varrho = 3{,}54$, $c_p = 0{,}206$, $\varkappa = 1{,}004$;

$c_{11} = 28{,}7$ $c_{44} = 11{,}0$ $c_{23} = 9{,}0$
$c_{22} = 35{,}6$ $c_{55} = 13{,}5$ $c_{31} = 8{,}6$
$c_{33} = 30{,}0$ $c_{66} = 13{,}4$ $c_{12} = 12{,}8$
$c'_{11} - c_{11} = 0{,}050$ $c'_{23} - c_{23} = 0{,}060$
$c'_{22} - c_{22} = 0{,}066$ $c'_{31} - c_{31} = 0{,}058$
$c'_{33} - c_{33} = 0{,}062$ $c'_{12} - c_{12} = 0{,}061.$

Baryt $\varrho = 4{,}48$, $c_p = 0{,}108$, $\varkappa = 1{,}020$;

$c_{11} = 9{,}07$ $c_{44} = 1{,}22$ $c_{23} = 2{,}78$
$c_{22} = 8{,}00$ $c_{55} = 2{,}93$ $c_{31} = 2{,}75$
$c_{33} = 10{,}74$ $c_{66} = 2{,}83$ $c_{12} = 4{,}68$
$c'_{11} - c_{11} = 0{,}108$ $c'_{23} - c_{23} = 0{,}108$
$c'_{22} - c_{22} = 0{,}118$ $c'_{31} - c_{31} = 0{,}103$
$c'_{33} - c_{33} = 0{,}098$ $c'_{12} - c_{12} = 0{,}113.$

Rhomboedrische und hexagonale Krystalle

Bergkrystall $\varrho = 2{,}65$, $c_p = 0{,}186$, $\varkappa = 1{,}007$;

$c_{11} = 8{,}68$ $c_{44} = 5{,}82$ $c_{12} = 0{,}71$
$c_{33} = 10{,}75$ $c_{14} = 1{,}72$ $c_{13} = 1{,}44.$
$c'_{11} - c_{11} = c'_{12} - c_{12} = 0{,}029,$ $c'_{13} - c_{13} = 0{,}025,$
$c'_{33} - c_{33} = 0{,}022.$

Kalkspat $\varrho = 2{,}715$, $c_p = 0{,}207$, $\varkappa = 1{,}005$;

$c_{11} = 13{,}97$ $c_{44} = 3{,}49$ $c_{12} = 4{,}65$

$c_{33} = 8{,}12$ $c_{14} = -2{,}12$ $c_{13} = 4{,}60$

$c'_{11} - c_{11} = c'_{12} - c_{12} = 0{,}0_3 5$, $c'_{13} - c_{13} = 0{,}0_2 4$, $c'_{33} - c_{33} = 0{,}033$.

Beryll $\varrho = 2{,}70$, $c_p = 0{,}212$, $\varkappa = 1{,}0002$;

$c_{11} = 27{,}5$ $c_{44} = 6{,}66$ $c_{13} = 6{,}74$

$c_{33} = 24{,}1$ $c_{12} = 9{,}80$

$c'_{11} - c_{11} = c'_{12} - c_{12} = 0{,}0_2 23$, $c'_{13} - c_{13} = -0{,}0_3 4$,

$c'_{33} - c_{33} = 0{,}0_4 6$.

Reguläre Krystalle

Steinsalz $\varrho = 2{,}15$, $c_p = 0{,}219$, $\varkappa = 1{,}048$;

$c_{11} = 4{,}77$ $c_{44} = 1{,}29$ $c_{12} = 1{,}32$

$c'_{11} - c_{11} = c'_{12} - c_{12} = 0{,}135$.

Flußspat $\varrho = 3{,}18$, $c_p = 0{,}209$, $\varkappa = 1{,}031$;

$c_{11} = 16{,}7$ $c_{44} = 3{,}45$ $c_{12} = 4{,}57$

$c'_{11} - c_{11} = c'_{12} - c_{12} = 0{,}27$.

Isotrope Körper

Spiegelglas $\varrho = 2{,}50$, $c_p = 0{,}19$, $\varkappa = 1{,}003$;

$c = 8{,}27$, $c_1 = 2{,}18$

$c' - c = c'_1 - c_1 = 0{,}014$.

Aluminium $\varrho = 2{,}68$, $c_p = 0{,}215$, $\varkappa = 1{,}03$;

$c = 8{,}0$ $c_1 = 3{,}02$

$c' - c = c'_1 - c_1 = 0{,}13$.

Eisen $\varrho = 7{,}19$, $c_p = 0{,}116$, $\varkappa = 1{,}008$;

$c = 14{,}4$ $c_1 = 4{,}5$

$c' - c = c'_1 - c_1 = 0{,}064$.

Nickel $\varrho = 8{,}80$, $c_p = 0{,}108$, $\varkappa = 1{,}02$;

$c = 26{,}6$ $c_1 = 11{,}6$

$c' - c = c'_1 - c_1 = 0{,}32$.

Diese Zahlwerte zeigen, daß die Unterschiede zwischen adiabatischen und isothermischen Elastizitätskonstanten zwar im allgemeinen klein sind, aber doch in einzelnen Fällen Werte annehmen, die bei genauen Messungen direkt wahrnehmbar sein müssen. Auch $\varkappa$ ist bei einigen der aufgeführten Körper um recht merkliche Beträge von Eins verschieden, woraus sich ergibt, daß die auf diesem Unterschied beruhenden Vorgänge direkter Wahrnehmung vielleicht noch zugänglich gemacht werden können.

V. Abchnitt.

Anwendung der Hauptgleichungen auf irreversible Vorgänge.

---

§ 149. Irreversible Vorgänge ohne Wärmeleitung.

Für die Behandlung nicht umkehrbarer Zustandsänderungen läßt sich, wie bei zwei, so bei beliebig vielen Unabhängigen, in dem Falle eine ganz allgemeine Regel angeben, daß Anfangs- und Endzustand Gleichgewichtszustände sind, und das Gesetz der Energie für solche Zustände bekannt ist. Dann gestattet nämlich die Energiegleichung

(206) $$E_2 - E_1 = (A_{12} + \Omega_{12})_i$$

eine Reihe von Fragen zu beantworten, insbesondere auch die dem irreversiblen Vorgang entsprechende Temperaturänderung zu bestimmen, falls die rechts stehende irreversibel aufgewandte Arbeit und Wärme, sowie die Werte der mechanischen Variabeln im Anfangs- und im Endzustande bekannt sind.

Für die Energie der Volumeneinheit eines elastischen Körpers hatten wir in (110) gefunden

(207) $$\varepsilon' = \eta'\vartheta_0 + \varphi' + \tfrac{1}{2} r\tau^2,$$

wobei η', die Entropie, eine Funktion ersten Grades der Deformationsgrößen x_h und der Temperaturänderung τ, dagegen φ', das elastische Potential, vom zweiten Grade in den x_h ist. Es ist hiernach in erster Annäherung

$$\varepsilon' = \eta'\vartheta_0 .$$

Hieraus ergibt sich, daß, wenn der irreversible Vorgang ohne Wärme- und Arbeitszufuhr, also bei konstanter

Energie, geschieht, das Resultat sich nur um ein Glied zweiten Grades in Betreff der x_h von demjenigen des adiabatischen Vorganges bei (bezüglich der x_h) gleichem Ausgangs- und Endzustand unterscheidet, das umsomehr an Einfluß gewinnt, je größer die Elastizitätskonstanten c_{hk} sind.

Im übrigen ist die Anwendung des oben geschilderten Verfahrens äußerst einfach.

Handelt es sich um einen Anfangszustand, bestimmt durch ein System von Deformationsgrößen x_h^0, sowie eine Temperatur ϑ_0, von der aus wir τ zählen wollen, und lassen wir die anfänglichen Deformationen ohne Arbeitsleistung verschwinden, so entsteht eine Temperaturänderung τ_1, gegeben durch

$$\eta_0'\vartheta_0 + \varphi_0' = \eta_1'\vartheta_0 + \tfrac{1}{2} r\tau_1^2 , \tag{208}$$

wobei links in η_0' und φ_0' die Werte $x_h = x_h^0$ und $\tau = 0$, rechts in η_1' die Werte $x_h = 0$, $\tau = \tau_1$ eingesetzt zu denken sind. Für isotrope Körper erhalten wir, wenn wir die Abkürzung φ_0' zunächst noch beibehalten, nach (102) und (137)

$$\vartheta_0 q \delta_0 + \varphi_0' = r(\tau_1\vartheta_0 + \tfrac{1}{2}\tau_1^2);$$

der Ausdruck für φ' ist in (146) angegeben. Da τ_1 stets eine sehr kleine Größe ist, kann man im allgemeinen $\frac{1}{2}\tau_1^2$ neben $\tau_1\vartheta_0$ vernachlässigen, während infolge der Werte der in φ' auftretenden Parameter c_{hk} doch φ_0' neben $\vartheta_0 q \delta_0$ merklich sein kann. Diese Formel gibt eine Erweiterung der Gleichung (79) auf S. 226 in dem Falle $(\omega_{12})_i = 0$.

Ist der Anfangszustand hingegen durch ein Spannungssystem X_h^0 bestimmt, so wird man von dem Ausdruck (129) für die spezifische Energie, d. h. von

$$\varepsilon' = \eta'\vartheta + \varphi_1' - \tfrac{1}{2} r_1 \tau^2 \tag{209}$$

ausgehen, in dem für η' der Wert (122) und für φ_1' der in den X_h gegebene Ausdruck (126) zu benutzen ist. Die obige Behandlung liefert im Falle isotroper Körper statt (208) bei Benutzung der Abkürzung $X_1^0 + X_2^0 + X_3^0 = \Delta_0$

$$-\vartheta_0 a \Delta_0 + (\varphi_1')_0 = r_1(\tau_1\vartheta_0 + \tfrac{1}{2}\tau_1^2). \tag{210}$$

Hierin ist der isotropen Körpern entsprechende Ausdruck für φ_1' aus (146) zu erhalten, indem man darin die x_h mit

den X_h, die c_h mit den s_h vertauscht und die Beziehung $s_2 = 2(s - s_1)$ benutzt. Die erhaltene Gleichung umfaßt die auf S. 226 u. 263 entwickelten speziellen Formeln für Dilatationen ohne Arbeitsleistung.

§ 150. Anwendung der zweiten Hauptgleichung auf den Fall der Wärmeleitung.

Im vorigen Paragraphen ist daran angeknüpft worden, daß sich in zahlreichen Fällen nicht umkehrbarer Zustandsänderungen, wo die zweite Hauptgleichung nicht anwendbar ist, Aufklärung aus der Energiegleichung gewinnen läßt, die, wenn die betrachtete Änderung auf umkehrbarem Wege erreichbar ist, zwischen den an der Volumeneinheit reversibel (r) und irreversibel (i) aufgewandten Beträgen an Arbeit und Wärme die Beziehung liefert

$$(\bar{d}\alpha' + \bar{d}\omega)_r = (\bar{d}\alpha' + \bar{d}\omega')_i .$$

In dem speziellen Falle, daß die Arbeit $\bar{d}\alpha'_i$ sich nur unmerklich von $\bar{d}\alpha'_r$ unterscheidet, daß also in jedem Augenblick sehr nahezu mechanisches Gleichgewicht herrscht, ist gleichfalls $\bar{d}\omega'_i$ nur unmerklich von $\bar{d}\omega'_r = \vartheta d\eta'$ verschieden, und man kann setzen

$$\bar{d}\omega'_i = \vartheta d\eta', \tag{211}$$

also die zweite Hauptgleichung anwenden, obwohl die Veränderung irreversibel ist.

Dieser Fall findet nun bei dem Vorgang der Wärmeleitung und Strahlung statt, wenn, wie gewöhnlich, dabei schnell wechselnde mechanische Einwirkungen ausgeschlossen werden. Die Wärmebewegung spielt sich in Wirklichkeit so langsam ab, die Ausbreitung von Spannungsänderungen geschieht so schnell (nämlich mit Schallgeschwindigkeit), daß bei jenen Vorgängen an jedem Volumenelement die äußeren Drucke mit den inneren fast vollkommen im Gleichgewicht sind; in der Tat sind die mechanischen Bewegungen bei den Vorgängen der Wärmeleitung und Strahlung so gering, daß sie sich im allgemeinen der Wahrnehmung entziehen. Hierauf beruht, daß man bei den Problemen der Wärmeleitung und Strahlung, obwohl sie irreversible Vorgänge

betreffen, die zweite Hauptgleichung (211) zu Grunde legen kann.*)

Wendet man sie auf ein beliebiges Volumen k an und setzt

$$\int (\bar{d}\omega_i') dk = \bar{d}\Omega, \tag{212}$$

das Integral über k erstreckt, so liefert sie

$$\bar{d}\Omega = \int (\vartheta d\eta') dk. \tag{213}$$

Aus dieser Formel ergeben sich nun wichtige Folgerungen, die wesentlich darauf beruhen, daß unter dem Integral eine Funktion steht, die sich durch den Zustand des Volumenelementes dk vollständig bestimmt.

Zerlegt man z. B. k durch eine beliebige Fläche in zwei Teile (1) und (2), so kann man die Formel auf jeden von ihnen für sich anwenden, wenn man nur neben den von außen zufließenden Wärmemengen $\bar{d}\Omega_1$ und $\bar{d}\Omega_2$ die betr. Wärmemengen $\bar{d}\Omega_{12}$ und $\bar{d}\Omega_{21}$ einführt, die jeder Teil vom anderen erhält und die dadurch charakterisiert sind, daß sie verschwinden, wenn der zweite Körper beseitigt wird, resp. allein übrig bleiben, wenn die äußeren Wärmequellen entfernt werden. Man hat so

$$\bar{d}\Omega_1 + \bar{d}\Omega_{12} = \int_{(1)} (\vartheta d\eta') dk, \quad \bar{d}\Omega_2 + \bar{d}\Omega_{21} = \int_{(2)} (\vartheta d\eta') dk.$$

Hieraus folgt aber, da $\bar{d}\Omega_1 + \bar{d}\Omega_2 = \bar{d}\Omega$ ist,

$$\bar{d}\Omega_{12} + \bar{d}\Omega_{21} = 0; \tag{214}$$

d. h. der Verlust des einen Teiles ist gleich dem Gewinn des anderen, die Wärme tritt hier wie eine Materie auf. Andere Anwendungen der Gleichung (213) folgen unten.

§ 151. Die Berechtigung, eine Wärmeleitung als Strömung eines Fluidums zu betrachten.

Beschränken wir uns weiter auf den Fall, daß die äußere Wärmezufuhr direkt nur einer sehr dünnen Oberflächenschicht zukommt, der Körper für Wärmestrahlung undurchlässig ist, so können wir die Formel (212) schreiben

*) W. Voigt, Kompendium Bd. I, S. 547.

(215)
$$\bar{d}\Omega = dt\int i_n do,$$

wobei das Integral über die Oberfläche des Körpers zu erstrecken ist, i_n die in der Zeiteinheit der Flächeneinheit mitgeteilte Wärmemenge bezeichnet und der Index n auf die Richtung der inneren Normalen auf do hindeutet. Aus (213) wird dann

$$dt\int i_n do = \int(\vartheta d\eta')\, dk,$$

oder, da $d\eta'$ die in dt innerhalb des betrachteten Volumenelementes stattfindende Änderung von η' bezeichnet, anschaulicher

(216)
$$\int i_n do = \int \vartheta \frac{D\eta'}{Dt} dk,$$

wobei $D\eta'/Dt$ einen weder rein totalen, noch rein partiellen Differentialquotienten im gewöhnlichen Sinne darstellt und daher mit einem besonderen Symbol bezeichnet ist.

Die Änderung von η' ist nämlich eine partielle in dem Sinne, daß η' allgemein mit dem Ort im Körper variiert und es sich hier um eine Änderung bei konstanten Koordinaten handelt; sie ist aber in dem Sinne total, daß sie die ganze Abhängigkeit von $\vartheta, x_1, \ldots x_6$ berücksichtigt.

Wendet man die Gleichung (215) nun auf ein innerhalb eines wärmeleitenden Körpers konstruiertes parallelepipedisches Volumenelement mit zu den Koordinatenachsen parallelen Kanten von den Längen a, b, c an und charakterisiert die Flächen durch die relativen Koordinaten $\pm \frac{1}{2}a$, $\pm \frac{1}{2}b$, $\pm \frac{1}{2}c$ ihrer Mittelpunkte gegen das Zentrum des Elementes, so kann man analog zu (6) schreiben, da die Normale n teils mit den positiven, teils mit den negativen Koordinatenachsen parallel liegt,

(217)
$$\begin{aligned}\vartheta \frac{D\eta'}{Dt} abc = &\left[(i_{+x})_{-\frac{1}{2}a} + (i_{-x})_{+\frac{1}{2}a}\right] bc\\ &+ \left[(i_{+y})_{-\frac{1}{2}b} + (i_{-y})_{+\frac{1}{2}b}\right] ca\\ &+ \left[(i_{+z})_{-\frac{1}{2}c} + (i_{-z})_{+\frac{1}{2}c}\right] ab.\end{aligned}$$

Da die Begrenzung des Parallelepipeds ganz willkürlich ist, z. B. jede Fläche parallel mit sich verschoben werden kann, so werden wir $i_{\pm x}, i_{\pm y}, i_{\pm z}$ als Funktionen der Koordinaten der Begrenzungsflächen betrachten können, auf die sie sich beziehen.

Bildet man dann durch Entwicklung

$$(i_{+x})_{-\frac{1}{2}a} = i_{+x} - \tfrac{1}{2}a\,\frac{\partial i_{+x}}{\partial x},$$

$$(i_{-x})_{+\frac{1}{2}a} = i_{-x} + \tfrac{1}{2}a\,\frac{\partial i_{-x}}{\partial x} \text{ u. s. f.}$$

wo sich die rechts stehenden Ausdrücke auf das Zentrum des Volumenelementes beziehen, so folgt aus (217)

(218)
$$\vartheta\,\frac{D\eta'}{Dt}\,abc = (i_{+x}+i_{-x})bc + (i_{+y}+i_{-y})ca + (i_{+z}+i_{-z})ab$$
$$-\left[\frac{\partial(i_{+x}-i_{-x})}{\partial x} + \frac{\partial(i_{+y}-i_{-y})}{\partial y} + \frac{\partial(i_{+z}-i_{-z})}{\partial z}\right]\tfrac{1}{2}\,abc.$$

Nun sind a, b, c vollkommen unabhängig voneinander verfügbar; es müssen somit die in verschiedene Produkte aus ihnen multiplizierten Glieder für sich die Gleichung (218) erfüllen. Demgemäß muß einerseits gelten

(219) $i_{+x} + i_{-x} = 0, \quad i_{+y} + i_{-y} = 0, \quad i_{+z} + i_{-z} = 0;$

dies erscheint als eine Spezialisierung der Formel (214), insofern jetzt der Austausch durch das einzelne Flächenelement hindurch sich in der Weise der Bewegung einer Substanz stattfindend ergibt. Andererseits ergibt sich unter Benutzung dieses Resultates auch

(220) $$\vartheta\,\frac{D\eta'}{Dt} = -\left(\frac{\partial i_x}{\partial x} + \frac{\partial i_y}{\partial y} + \frac{\partial i_z}{\partial z}\right).$$

Multipliziert man diese Gleichung mit dem Volumenelement dk und integriert über ein beliebiges Bereich k, innerhalb dessen sich die betreffenden Funktionen regulär verhalten, so ergibt sich unter Rücksicht auf (216)

(221) $$\int i_n\,do = -\int\left(\frac{\partial i_x}{\partial x} + \frac{\partial i_y}{\partial y} + \frac{\partial i_z}{\partial z}\right)dk,$$

also unter Benutzung der Formel (31) auf S. 21

$$\int i_n\,do = \int\bigl(i_x\cos(n,x) + i_y\cos(n,y) + i_z\cos(n,z)\bigr)\,do.$$

Da aber diese Gleichung für jede Gestalt und Lage der Begrenzungsfläche gültig sein soll, so folgt aus ihr

(222) $$i_n = i_x \cos(n, x) + i_y \cos(n, y) + i_z \cos(n, z);$$

d. h., die Wärmeaufnahme für ein Flächenelement mit der inneren Normalen n bestimmt sich aus den Wärmeaufnahmen für drei an derselben Stelle gelegenen Flächenelemente mit den inneren Normalen X, Y, Z ebenso, wie eine Vektorkomponente N in der Richtung n aus den Vektorkomponenten X, Y, Z nach den Koordinatenachsen.

Da man nun jeden in dem Raume variierenden Vektor als eine Strömung deuten kann, so erweist Formel (222) die Berechtigung, die betrachtete Wärmeaufnahme unter dem Bilde einer Flüssigkeitsströmung zu behandeln. Die aus den Komponenten i_x, i_y, i_z resultierende Stromdichte mag i heißen.

Nach (221) stellt die rechte Seite in (220) den auf die Volumeneinheit bezogenen Überschuß der Einströmung über die Ausströmung in einem Volumenelement an irgend einer Stelle dar; Formel (220) ergibt als Wirkung dieses Überschusses ein zeitliches Wachstum der spezifischen Entropie, dieses multipliziert in die absolute Temperatur.

Besteht der betrachtete Körper aus mehreren Teilen, in deren Zwischengrenzen Unstetigkeiten auftreten, und wählt man das Integrationsgebiet k in (221) so, daß es über eine solche Grenze (h, j) hinübergreift, so muß die Integration der rechten Seite geteilt werden und liefert dann außer dem Integral über die äußere Grenze zwei auf die Zwischengrenze bezügliche. Das Integral über die äußere Grenze hebt sich nach seiner Bedeutung gegen das links stehende $\int i_n do$ hinweg; es müssen sich also die Integrale über die Zwischengrenze gegenseitig zerstören. Da aber das Bereich k und somit die Ausdehnung dieser Integrale ganz willkürlich ist, so muß die Zerstörung für jedes Flächenelement stattfinden, d. h., es muß gelten

$$\left(\bar{i}_x \cos(n, x) + \bar{i}_y \cos(n, y) + \bar{i}_z \cos(n, z)\right)_h + \left(\bar{i}_x \cos(n, x) + \bar{i}_y \cos(n, y) + \bar{i}_z \cos(n, z)\right)_j = 0,$$

oder unter Rücksicht auf (222)

(223) $$(\bar{i}_n)_h + (\bar{i}_n)_j = 0.$$

Die Vorstellung der Strömung ist also auch auf Zwischengrenzen anwendbar.

Hierbei ist stillschweigend angenommen, daß die Entropie nur allein im Volumen des Körpers ihren Sitz hätte. Wäre auch in der Grenzschicht ein spezielle Entropie $\bar{\eta}$ pro Flächeneinheit vorhanden, so würde in (216) bei Anwendung auf unseren Fall

$$\int \vartheta \frac{D\eta'}{Dt} dk + \int \bar{\vartheta} \frac{D\bar{\eta}}{Dt} do$$

an Stelle von

$$\int \vartheta \frac{D\eta'}{Dt} dk$$

treten, und hieraus würde statt (223) folgen

$$(\bar{i}_n)_h + (\bar{i}_n)_j = \bar{\vartheta} \frac{D\bar{\eta}}{Dt}. \tag{224}$$

Wir wollen diesen Fall jetzt nicht in Betracht ziehen.

Die vorstehende Entwicklung stellt eine wichtige Ergänzung der in der Einleitung (§ 10 u. f.) über Wärmeleitung entwickelten Resultate dar. Sie zeigt, daß man die Willkürlichkeit, die in der Einführung der Fluidumhypothese der Wärme liegt, umgehen, nämlich die Berechtigung derselben aus den Grundgleichungen der Thermodynamik deduzieren kann. Im übrigen stimmen die jetzt erhaltenen Resultate bis auf den Unterschied der Maßsysteme durchaus mit den früheren überein; sie gehen über dieselben hinaus, indem sie gewisse Unbestimmtheiten beseitigen, die früher übrig blieben. Insbesondere sind wir jetzt im stande, die Bedeutung der spezifischen Wärme c in der mit (220) parallelgehenden Formel (35) auf S. 21 festzustellen. Wegen $\vartheta d\eta' = \bar{d}\omega' = \gamma' d\vartheta$ läßt sich die linke Seite in (220) schreiben $\gamma' \partial\vartheta / \partial t$, wobei γ' die von uns in § 132 bestimmte spezifische Wärme bei denjenigen Deformationsvorgängen bezeichnet, welche die Wärmeleitung begleiten; γ'/J ist aber identisch mit dem in der alten Formel auftretenden $c\varrho$.

§ 152. Entwicklung der vollständigen Grundgleichungen der Wärmeleitung.

Für die Änderung der Entropie η' der Volumeneinheit eines deformierbaren Körpers ergibt sich aus (102) der Ausdruck

$$d\eta' = \Sigma q_k dx_k + r d\tau,$$

und aus (122)

$$d\eta' = -\Sigma a_k dX_k + r_1 d\tau;$$

dabei ist $d\eta' = D\eta'$, $d\tau = d\vartheta$ und $r\vartheta = \gamma_x'$, $r_1\vartheta = \gamma_X'$, unter γ_x' und γ_X' die spezifischen Wärmen der Volumeneinheit bei konstanter Deformation und bei konstanter Spannung verstanden.

Setzt man diese Werte ein, so erhält man für (220) die zwei Formen

$$\gamma_x' \frac{\partial \vartheta}{\partial t} + \vartheta \sum q_k \frac{\partial x_k}{\partial t} = \gamma_X' \frac{\partial \vartheta}{\partial t} - \vartheta \sum a_k \frac{\partial X_k}{\partial t} = -\left(\frac{\partial i_x}{\partial x} + \frac{\partial i_y}{\partial y} + \frac{\partial i_z}{\partial z}\right), \tag{225}$$

welche zeigen, in welcher Weise man bei dem Problem der Wärmeleitung die mechanischen Nebenänderungen in Rechnung zu ziehen hat. Der erste Ausdruck für die linke Seite setzt voraus, daß der Zustand in den Deformationsgrößen, der zweite, daß er in den Druckkomponenten ausgedrückt ist.

Von beiden Größen treten in der Formel nur die zeitlichen Änderungen auf; in dem Falle des stationären Zustandes kommen also die Nebenänderungen nicht zur Geltung.

Beiläufig mag darauf hingewiesen werden, daß die Formel (225) in eine Beziehung gesetzt werden kann zu der Gleichung (33) auf S. 21, in der w' eine räumliche Wärmeentwicklung (z. B. durch einen galvanischen Strom) darstellt. Man kann hiernach die Erwärmung erst bei konstanter Deformation ausgeführt, darnach die Veränderung der Deformation vorgenommen denken und der letzteren Wärmewirkung $w' = -\vartheta \Sigma q_k \partial x_k / \partial t$ in Rechnung setzen; ebenso kann man auch die Erwärmung bei konstanten Spannungen ausführen und die Veränderung der Spannungen in ihrer thermischen Wirkung $w' = \vartheta \Sigma a_h \partial X_k / \partial t$ hinzufügen.*)

Was die Werte der i_x, i_y, i_z angeht, so behalten die Überlegungen von § 11 ihre Gültigkeit, und wir können allgemein setzen

---

*) In dieser Weise hat wohl zuerst F. Neumann in seinen Vorlesungen die Fourierschen Gleichungen der Wärmeleitung für isotrope Körper korrigiert.

$$
(226)\qquad
\begin{aligned}
-i_x &= \lambda_{11}\frac{\partial\vartheta}{\partial x}+\lambda_{12}\frac{\partial\vartheta}{\partial y}+\lambda_{13}\frac{\partial\vartheta}{\partial z},\\
-i_y &= \lambda_{21}\frac{\partial\vartheta}{\partial x}+\lambda_{22}\frac{\partial\vartheta}{\partial y}+\lambda_{23}\frac{\partial\vartheta}{\partial z},\\
-i_z &= \lambda_{31}\frac{\partial\vartheta}{\partial x}+\lambda_{32}\frac{\partial\vartheta}{\partial y}+\lambda_{33}\frac{\partial\vartheta}{\partial z},
\end{aligned}
$$

wobei die λ_{hk} die Koeffizienten der Wärmeleitung in mechanischem Maß bezeichnen. λ_{hk} ist gleich Jl_{hk}, wobei die l_{hk} auf S. 23 definiert sind.

Für isotrope Körper gilt

$$
(227)\qquad -i_x=\lambda\frac{\partial\vartheta}{\partial x},\quad -i_y=\lambda\frac{\partial\vartheta}{\partial y},\quad -i_z=\lambda\frac{\partial\vartheta}{\partial z},
$$

und hier nimmt bei Rücksicht auf das über die a_h und die q_h auf S. 310 u. 314 Gesagte Gleichung (225) die Gestalt an

$$
(228)\qquad
\begin{aligned}
\gamma_x'\frac{\partial\vartheta}{\partial t}+\vartheta q\frac{\partial\delta}{\partial t}=\gamma_X'\frac{\partial\vartheta}{\partial t}-\vartheta a\frac{\partial\Delta}{\partial t}\\
=\lambda\left(\frac{\partial^2\vartheta}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\vartheta}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\vartheta}{\partial z^2}\right),
\end{aligned}
$$

wobei $\delta=x_1+x_2+x_3$ und $\Delta=X_1+X_2+X_3$ ist. Bei isotropen Medien wirken also auch bei dem veränderlichen Zustand Deformationen nicht stets auf die Wärmeleitung ein, sondern nur dann, wenn sie mit einer räumlichen Dilatation δ verbunden sind. Demgemäß würde z. B. in einem Kreiscylinder, der Torsionsschwingungen ausführt, bei denen δ stets Null ist, die Wärmeleitung ebenso stattfinden, als wenn er ruhte. Ähnlich kommen die Druckkräfte nur in der Kombination Δ zur Geltung, wirken also nicht, wenn dieselbe gleich Null ist. Voraussetzung ist dabei stets die Gültigkeit des allgemeinen Ansatzes (100) mit konstanten Parametern.

§ 153. Kombination mit den Gleichungen der Elastizität.

Wir haben uns vorstehend die Deformationen resp. die Drucke in ihrer Abhängigkeit von der Zeit gegeben gedacht. In Wirklichkeit findet dies nicht statt, sondern sie bestimmen sich aus Gleichungen, die ihrerseits die Temperatur enthalten,

die also mit (225) resp. (228) zusammen behandelt werden müssen.

Die Bewegungsgleichungen für einen elastischen Körper ergeben sich aus den Gleichgewichtsbedingungen nach dem D'Alembertschen Prinzip dadurch, daß man zu den wirklichen körperlichen Kräften diejenigen hinzufügt, welche die Beschleunigungen aufzuheben vermögen. Sind ξ, η, ζ die Elongationen eines Massenteilchens aus der Ruhelage, so sind $\partial^2 \xi / \partial t^2$, $\partial^2 \eta / \partial t^2$, $\partial^2 \zeta / \partial t^2$ die Komponenten seiner Beschleunigung und $-\varrho \partial^2 \xi / \partial t^2$, $-\varrho \partial^2 \eta / \partial t^2$, $-\varrho \partial^2 \zeta / \partial t^2$ die auf die Volumeneinheit bezogenen (körperlichen) Kräfte, welche diese Beschleunigungen aufzuheben vermögen.

Die Bewegungsgleichungen folgen somit aus den Gleichgewichtsbedingungen (162) zu

$$(229) \qquad X' - \varrho \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = \frac{\partial X_1}{\partial x} + \frac{\partial X_6}{\partial y} + \frac{\partial X_5}{\partial z},$$

u. s. f., wobei die Druckkomponenten $X_1, \ldots$ die aus (103) folgenden Werte besitzen.

Da die ξ, η, ζ an die Stelle der δx, δy, δz getreten sind, so sind die Deformationsgrößen jetzt bestimmt durch die Formeln

$$(230) \qquad \begin{aligned} x_1 &= \frac{\partial \xi}{\partial x}, \quad x_2 = \frac{\partial \eta}{\partial y}, \quad x_3 = \frac{\partial \zeta}{\partial z}, \\ x_4 &= \frac{\partial \eta}{\partial z} + \frac{\partial \zeta}{\partial y}, \quad x_5 = \frac{\partial \zeta}{\partial x} + \frac{\partial \xi}{\partial z}, \quad x_6 = \frac{\partial \xi}{\partial y} + \frac{\partial \eta}{\partial x}. \end{aligned}$$

Das Einsetzen der Werte der X_h und der x_h macht das System (229) zu Gleichungen für ξ, η, ζ und τ, die mit (225) zusammen, bei Heranziehung der nötigen Anfangs- und Grenzbedingungen diese Größen bestimmen. Ihre Behandlung ist im allgemeinen sehr schwierig.

§ 154. Fortpflanzung ebener longitudinaler Wellen.

Um von dem Einfluß der Deformationen auf die Wärmeleitung wenigstens eine Vorstellung zu geben, wollen wir uns mit dem einfachsten Falle, nämlich der Fortpflanzung ebener longitudinaler Wellen in einem isotropen Medium beschäftigen. Die Wellenebenen mögen der XY-Ebene, die

Verrückungen demgemäß der Z-Achse parallel sein; unser Problem ist dann dadurch definiert, daß $\xi = 0$, $\eta = 0$ und ζ und ϑ nur von z und t abhängig sind.

Gleichung (228) nimmt somit die Form an

$$\gamma_x' \frac{\partial \vartheta}{\partial t} + \vartheta q \frac{\partial^2 \zeta}{\partial t \, \partial z} = \lambda \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2}, \tag{231}$$

und aus (229) folgt für isotrope Medien bei fehlenden äußeren Kräften, wie man sich leicht überzeugt,

$$\varrho \frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2} = c \frac{\partial^2 \zeta}{\partial z^2} - q \frac{\partial \vartheta}{\partial z}. \tag{232}$$

Auch diese relativ einfachen Formeln sind streng kaum zu behandeln, da die erste von ihnen das Produkt von ζ und ϑ enthält; da aber die Erwärmung infolge von Schwingungen im allgemeinen außerordentlich klein ist, so erhält man eine große Annäherung an die Wirklichkeit, wenn man, wie schon früher,

$$\vartheta = \vartheta_0 + \tau$$

setzt und τ, wie ζ, als eine Größe erster Ordnung behandelt. Bei Vernachlässigung der Größen zweiter Ordnung wird aus (231) und (232)

$$\begin{gathered} \gamma_x' \frac{\partial \tau}{\partial t} + \vartheta_0 q \frac{\partial^2 \zeta}{\partial t \, \partial z} = \lambda \frac{\partial^2 \tau}{\partial z^2}, \\ \varrho \frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2} = c \frac{\partial^2 \zeta}{\partial z^2} - q \frac{\partial \tau}{\partial z}. \end{gathered} \tag{233}$$

Ein Integral dieser Gleichungen ist der reelle oder der imaginäre Teil der Ansätze

$$\begin{gathered} \tau = \mathfrak{M} e^{iat - (\mu + i\nu)z} \\ \vartheta = \mathfrak{N} e^{iat - (\mu + i\nu)z}, \end{gathered} \tag{234}$$

in denen $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{N}$ komplexe, a, μ, ν aber reelle Konstanten sind. Da $e^{iat} = \cos at + i \sin at$ ist, so stellt das Integral periodische Schwingungen mit der Schwingungsdauer $T = 2\pi/a$ dar. Für die Konstanten gelten nach (233) die Beziehungen

$$\begin{gathered} \left(i\gamma_x' a - \lambda (\mu + i\nu)^2\right) \mathfrak{M} = + \vartheta_0 q \mathfrak{N} i a (\mu + i\nu), \\ \left(\varrho a^2 + c (\mu + i\nu)^2\right) \mathfrak{N} = - q \mathfrak{M} (\mu + i\nu). \end{gathered} \tag{235}$$

Die Elimination von $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{N}$ liefert

$$(236)\qquad \left(i\gamma_z' a - \lambda(\mu + i\nu)^2\right)\left(\varrho a^2 + c(\mu + i\nu)^2\right) + q^2\vartheta_0 i a(\mu + i\nu)^2 = 0.$$

Dies ist eine biquadratische Gleichung für $(\mu + i\nu)$, deren etwas umständliche Diskussion hier unterbleiben mag. Es genügt, gezeigt zu haben, daß die Konstanten μ und ν bei gegebenem a, d. h. bei gegebener Schwingungsperiode, sich bestimmen lassen.

Das Integral (234) repräsentiert Schwingungen, die sich parallel der Z-Achse fortpflanzen und bei dem Fortschreiten infolge der Wärmeleitung ihre Amplituden verkleinern. Der Widerspruch mit der Energiegleichung, den dies Resultat offenbar enthält, insofern in der fortschreitenden Welle die Energie abnimmt, erklärt sich durch die beim Übergang von (231) zu (233) gemachte Vernachlässigung. Die strengen Formeln ergeben für eine jede Stelle, d. h. vorgeschriebenes z, keinen rein periodischen Vorgang, sondern einem solchen überlagert eine Änderung in stets demselben Sinne.

Man erkennt dies sehr leicht, indem man in die Formel (231) für ζ und ϑ reelle Lösungen einsetzt, die in Bezug auf t rein periodisch sind, und dann die Formel über eine Periode integriert. Während das erste und das letzte Glied bei dieser Operation verschwinden, liefert das zweite im allgemeinen einen von Null verschiedenen Wert, da $\sin^2 at$ und $\cos^2 at$, über eine Periode integriert, den Wert $\frac{1}{2}T$ ergeben. Hieraus folgt, daß mit dem Fortschreiten von longitudinalen Wellen in einem die Wärme leitenden Mittel eine wachsende Erhöhung der Durchschnittstemperatur an jeder Stelle verbunden ist.

Das vorstehende Problem wird noch etwas allgemeiner, wenn außer den (die Energie der Schwingungen erhaltenden) elastischen Kräften noch (mechanische Energie vernichtende) Widerstandskräfte, die man als innere Reibung bezeichnet, in Rechnung gesetzt werden. Dann ist die in jedem Volumenelement pro Zeiteinheit verschwindende mechanische Energie in der S. 20 erörterten Weise neben der Deformationswärme in den obigen Gleichungen aufzuführen, die hierdurch natürlich noch kompliziertere Gestalten annehmen.

VI. Abschnitt.

Die erweiterte zweite Hauptgleichung und die allgemeinen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen.

---

§ 155. Die zweite Hauptgleichung für beliebige irreversible Vorgänge.

Für irreversible Kreisprozesse gilt nach Gleichung (54) ganz allgemein

(237) $$(\int)\frac{\bar{d}\,\Omega}{\vartheta} \leqq 0,$$

wobei ϑ die Temperatur des Reservoires bezeichnet, aus dem der arbeitende Körper, der beliebig zusammengesetzt sein kann, die Wärmemenge $\bar{d}\,\Omega$ entnimmt. Für konstantes ϑ, d. h. für nur ein konstant temperiertes Wärmereservoir, entspricht dem die Beziehung

(238) $$(\int)\bar{d}\,\Omega \leqq 0;$$

es findet also in einer periodisch wirkenden Maschine, die nur mit einem Wärmereservoir arbeitet, jederzeit Produktion von Wärme, also Verlust von Arbeit, statt. Dieser Schluß ist auch bei merklichen lebendigen Kräften gültig, wenn dieselben nur gleichfalls periodisch sind; bei nicht periodischen lebendigen Kräften ist der S. 282 gegebene Beweis der Formel (237) hinfällig, denn selbst bei wieder hergestellter innerer Energie ist dann der Prozeß nicht geschlossen, kein wirklicher Kreisprozeß, und es gilt somit auch nicht

$$(\int)\bar{d}A + (\int)\bar{d}\,\Omega = 0.$$

Das Wachstum der Entropie für irreversible Vorgänge ohne Wärmezufuhr ergibt sich aus (237) in der schon S. 252 gezeigten Weise. Kann man von einem Zustand a nach einem Zustand b außer auf irreversibelm Wege auch reversibel gelangen, so gilt für den aus beiden Veränderungen gebildeten Kreisprozeß, wenn auf ersterem Wege keine Wärmeaufnahme stattfindet, nach (237)

(239) $$\int_b^a \frac{\bar{d}\,\Omega}{\vartheta} \leqq 0.$$

Da alle in diesem Integral auftretenden Wärmeaufnahmen reversibel stattfinden, so läßt sich die Formel für den Fall eines Systems aus verschieden temperierten Teilen (k) schreiben

(240) $$\int_b^a \sum \frac{\bar{d}\,\Omega_k}{\vartheta_k} \leqq 0,$$

wobei nun ϑ_k die Temperatur des Teiles k bei der Aufnahme von $\bar{d}\,\Omega_k$ bezeichnet, oder bei Einführung der Entropie H_k des betreffenden Teiles auch

$$\int_b^a \Sigma\, d H_k \leqq 0\,, \qquad \text{also}$$

(241) $$(\Sigma H_k)_a \leqq (\Sigma H_k)_b \quad \text{oder} \quad H_a \leqq H_b;$$

die Summe der Entropien aller Teile, d. h. die Entropie des ganzen Systems, nimmt hiernach bei dem irreversibeln Vorgang ($a\,b$) zu.

Der Übergang von Formel (239) zu (240) gilt nach S. 340 auch in dem Falle, daß die Teile des Systems ihre Wärme nicht nur direkt von den äußeren Reservoiren erhalten, sondern sie sich auch gegenseitig abgeben, wenn diese Abgabe nur allein zwischen merklich gleich temperierten Teilen stattfindet.

Ist auf dem irreversibeln Stücke des Kreisprozesses die Wärmeaufnahme nicht gleich Null, so liefert (237)

(242) $$\int_a^b \frac{\bar{d}\,\Omega_i}{\vartheta} + H_a - H_b \leqq 0,$$

unter $\bar{d}\,\Omega_i$ wie früher die irreversible Wärmeaufnahme ver-

standen. Bei Anwendung auf eine unendlich kleine irreversible Änderung liefert dies

$$(243) \qquad \bar{d}\,\Omega_i \leqq \vartheta\, dH,$$

die Wärmeaufnahme ist also kleiner bei dem irreversiblen, als bei dem reversiblen Vorgang.

Auch der in § 110 mitgeteilte direkte Beweis für die Zunahme der Entropie bei einem irreversiblen Prozeß eines thermisch (und mechanisch) isolierten Körpers läßt sich auf jedes System von in seiner ganzen Ausdehnung konstanter Temperatur ohne weiteres übertragen. Denn bei ihm ist nur das Thomsonsche Prinzip und die Möglichkeit eines Kreisprozesses, der aus einer Adiabate, einer Isotherme und einer Energiekurve besteht, vorausgesetzt.

Die Erweiterung auf ein System verschieden temperierter Körper kann man folgendermaßen ausführen. Es seien die Teile des Systems mit den Entropien $H'_\alpha, H''_\alpha, H'''_\alpha, \ldots$ und den Temperaturen $\vartheta'_\alpha, \vartheta''_\alpha, \vartheta'''_\alpha, \ldots$ sich selbst überlassen und gehen irreversibel in die Zustände $H'_\beta, H''_\beta, H'''_\beta, \ldots$ $\vartheta'_\beta, \vartheta''_\beta, \vartheta'''_\beta, \ldots$ über. Nun bringe man adiabatisch die Temperaturen sämtlich auf die willkürliche gemeinsame Größe ϑ, wobei sich die Entropien nicht ändern. Darauf führe man durch isotherme Zuführung von Wärme die Entropie jedes Teiles auf den Anfangswert zurück, wozu erforderlich ist

$$\Omega_{\beta\gamma} = \vartheta\left[(H'_\alpha + H''_\alpha + \ldots) - (H'_\beta + H''_\beta + \ldots)\right].$$

Endlich reduziere man adiabatisch die Temperaturen auf den Anfangswert.

Damit hat man dann einen Kreisprozeß, der dem früher mit nur einem Körper ausgeführten entspricht, vorausgesetzt, daß bei demselben am Schluß nicht nur Temperatur und Entropie, sondern mit ihnen zugleich die andern Variabeln den Anfangswert wieder erreicht haben. In Bezug hierauf ist zu bemerken, daß bei mehr als zwei — sagen wir bei n — Unabhängigen für jeden Teil durch die bisher getroffenen Festsetzungen der Weg der Zustandsänderung noch nicht bestimmt ist, sondern daß unendlich viele Wege den Anforderungen entsprechen, da die Entropie und die Temperatur nicht nur in Gebilden von einer, sondern in solchen von $n-1$ Dimensionen konstant

sind. Es kann daher als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden, daß es in jedem Falle gelingt, mit jedem Teil des Systems einen Kreisprozeß auszuführen, der den ursprünglichen Zustand wieder herstellt. Indem man dann auf den von dem ganzen System zurückgelegten Prozeß das Thomsonsche Prinzip anwendet, gelangt man zu

$$H'_\alpha + H''_\alpha + \ldots \leqq H'_\beta + H''_\beta + \ldots,$$

was den Satz von der Vermehrung der Entropie für das System enthält.

Insofern das Weltall ein System ist, das den gemachten Voraussetzungen entspricht, kann man nach dem Vorstehenden mit Clausius behaupten, daß dessen Entropie bei konstanter Energie andauernd zunimmt. Indessen können wir nicht wohl sicher sein, daß unsere thermodynamischen Überlegungen auch wirklich alle im Weltall stattfindenden Umsetzungen umfassen, und daher ist diese Generalisierung immerhin einigermaßen gewagt.

Für die Gültigkeit des Satzes kann man (ähnlich wie für diejenige des Thomsonschen Prinzips) gewisse allgemeine Erfahrungen als Stütze heranziehen. Nach dem Satze von der Erhaltung der Energie allein sollte man erwarten, daß alle Vorgänge der sichtbaren Welt sich im Durchschnitt ebenso oft in dem einen, wie in dem entgegengesetzten Sinne abspielen, die mittleren Zustände sich gleich bleiben sollten. Die Beobachtung zeigt, daß dem nicht so ist. Die Wandlungen der Form, welche die Energie durchläuft, führen im allgemeinen nicht zu früheren Formen zurück.

Arbeit, die zur Überwindung von Widerständen aufgewendet ist, wandelt sich in Wärme, aus der die Arbeit nicht oder jedenfalls nicht vollständig zurückzugewinnen ist. Wärmereservoire verschiedener Temperatur, die ursprünglich zum Betrieb eines Kreisprozesses und somit zur Arbeitsproduktion dienen konnten, gleichen ihre Temperatur durch Leitung aus und verlieren ihre Arbeitsfähigkeit. Ein Körper, der sich bei unvollständiger Arbeitsleistung deformiert, ändert seine Temperatur, hat aber von seiner Arbeitsfähigkeit definitiv eingebüßt. Physikalische Prozesse dieser Art umgeben uns allerwärts; Beispiele auf chemischem Gebiete ließen sich leicht hinzufügen. Die Energie wird bei den faktisch eintretenden Umwandlungen immer ungeeig-

neter, in mechanische Arbeit übergeführt zu werden, sie wird entwertet.*)

In vielen Fällen läßt sich nun direkt zeigen, wie § 108 an den herangezogenen Beispielen geschehen, daß die Entwertung der Energie mit der Zunahme der Entropie parallel geht; auch lehrt die Formel $\xi' = \varepsilon' - \vartheta\eta'$ für die freie Energie allgemeiner, wie bei konstanter Temperatur diese für die verfügbare Arbeit nach (74) bis zu einem gewissen Grade charakteristische Funktion bei wachsender Entropie stets abnimmt. Wenn nun die allgemeine Erfahrung, daß die Vorgänge der Natur sich im Durchschnitt immer in derselben Richtung bewegen, daß die Welt altert, den Gedanken nahe legt, daß es bei allen diesen Prozessen konstanter Energie eine Funktion gibt, die sich stets im gleichen Sinne ändert, so kann man darin eine Art von Stütze für die allgemeine Gültigkeit des Entropiesatzes erblicken.

§ 156. Erweiterung der Gleichung der virtuellen Verrückungen.

Die Entwicklung der mechanischen Gleichgewichtsbedingungen für einen beliebigen deformierbaren Körper in § 115 u. f. knüpfte an die S. 64 entwickelte Gleichung (56) an, welche das Verschwinden aller virtuellen Arbeiten verlangte und für kontinuierliche Körper S. 265 geschrieben wurde

$$\delta A_k + \delta A_o + \delta A_i = 0. \tag{244}$$

Dabei bezeichnete δA_k die Arbeit der körperlichen Kräfte, δA_o diejenige der Oberflächenkräfte oder Drucke, δA_i diejenige der inneren Kräfte. Haben die inneren Kräfte ein Potential Φ und faßt man die beiden ersten Glieder, d. h. die gesamte äußere Arbeit, in δA zusammen, so ergibt (244)

$$\delta \Phi = \delta A. \tag{245}$$

Für den Beginn der Bewegung folgt analog aus (72) auf S. 67

*) Planck, Zeitschr. für d. phys. u. chem. Unterricht, Bd. 6, S. 217, 1893; Pfaundler, Die Entwertung der Materie, Wien, 1888; Auerbach, Die Weltherrin und ihr Schatten, Jena 1902.

$$d\Phi < \bar{d}A. \tag{246}$$

Sind äußere Kräfte nicht wirksam, so ergeben diese Formeln nach S. 61, daß Φ im Zustand des stabilen Gleichgewichts ein Minimum, im Zustand des labilen ein Maximum annehmen muß.

Die ganze Thermodynamik beruht auf der Erweiterung der Gleichung der lebendigen Kraft (74) auf S. 67, nämlich

$$d(\Phi + \Psi) = \bar{d}A, \tag{247}$$

zu der Gleichung der Energie (97) auf S. 78, resp. (6) auf S. 111

$$d(E) = \bar{d}A + \bar{d}\Omega, \tag{248}$$

(in der (E) nach S. 106 die Gesamtenergie des bewegten Systems bezeichnet), durch Berücksichtigung der thermischen Vorgänge; es liegt daher nahe, zu untersuchen, welchen Effekt die analoge Erweiterung bei den mit der Formel (247) in so naher Beziehung stehenden Bedingungen (245) u. (246) des Gleichgewichts und des Beginns der Bewegung hat.*)

Indem wir demgemäß für den Zustand des Gleichgewichts

$$\delta E = \delta A + \delta \Omega \tag{249}$$

und für den Beginn der Bewegung

$$dE < \bar{d}A + \bar{d}\Omega \tag{250}$$

setzen, erkennen wir sogleich, daß die letztere Formel zu der allgemeinen Energiegleichung (248) in demselben Verhältnis steht, wie (246) zur Gleichung (247) der lebendigen Kraft. Denn (E) ist die ganze Energie des bewegten Körpers, E ist die des ruhenden; beide unterscheiden sich also um die lebendige Kraft Ψ genau ebenso, wie $\Psi + \Phi$ und Φ. Da nun im Anfang der Bewegung $d\Psi$ notwendig positiv ist, so gilt Formel (250) in der Tat für den Beginn der Bewegung aus dem Zustand der Ruhe, welche kein Gleichgewicht ist, infolge der allgemeinen Energiegleichung.

Was Formel (249) betrifft, so läßt sich leicht zeigen, daß sie im Falle des elastischen Körpers die mechanischen Gleichgewichtsbedingungen in sich enthält, wenn man nur voraussetzt, daß die virtuelle Wärmebewegung streng oder

*) W. Voigt, Kompendium Bd. 1, S. 561.

in großer Annäherung **reversibel** stattfindet. In diesem Falle ist nach (213)

(251) $$\delta\Omega = \int(\vartheta\,\delta\eta')\,dk,$$

und die Gleichung (249) nimmt die Gestalt an

(252) $$\int(\delta\varepsilon' - \vartheta\,\delta\eta' - \delta a'_a)\,dk - \int \delta a'_o\,do = 0,$$

wobei, wie früher, ε', η', $\delta a'_a$ auf die Volumeneinheit, $\delta a'_o$ auf die Flächeneinheit bezogen ist.

Bei Einführung des ersten thermodynamischen Potentials $\xi' = \varepsilon' - \vartheta\eta'$ erhält man zunächst

(253) $$\int(\delta\xi' + \eta'\,\delta\vartheta - \delta a'_a)\,dk - \int\delta a'_o\,do = 0.$$

ξ' ist nach § 130 von ϑ und den Deformationsgrößen x_h abhängig; somit wird also

$$\delta\xi' = \frac{\partial\xi'}{\partial\vartheta}\,d\vartheta + \sum\frac{\partial\xi'}{\partial x_h}\,\delta x_h.$$

Dabei gelten für die Differentialquotienten von ξ' nach (89) die Formeln

$$\frac{\partial\xi'}{\partial\vartheta} = -\eta',\quad \frac{\partial\xi'}{\partial x_h} = -X_h,$$

wobei die X_h die Druckkomponenten bezeichnen. Sonach fällt η' aus (246), heraus und wir erhalten

(254) $$\int(\Sigma X_h\,\delta x_h + \delta a'_a)\,dk + \int\delta a'_o\,do = 0,$$

was nach (17) mit

$$\int(\delta a'_i + \delta a'_a)\,dk + \int\delta a'_o\,do = 0,$$

d. h. mit der Ausgangsformel (244) identisch ist und die frühere Verwendung gestattet.

Man erkennt in der Tat leicht, daß aus (254) die oben abgeleiteten Gleichgewichtsbedingungen folgen. Benutzt man wieder die ausführlichen Bezeichnungen aus § 115 u. f., setzt also

$$\Sigma X_h\,\delta x_h = X_x\frac{\partial\,\delta x}{\partial x} + \dots \quad + X_y\left(\frac{\partial\,\delta y}{\partial x} + \frac{\partial\,\delta x}{\partial y}\right)$$

und integriert den mit dk multiplizierten Ausdruck durch Teile, wobei wieder der Satz (31) von S. 21 zu benutzen ist, so erhält man

$$\int \Sigma X_h \delta x_h dk = -\int (\overline{X_x} \overline{\delta x} \cos(n, x) + \ldots + \overline{X_y} \overline{\delta y} \cos(n, x) + \overline{X_y} \overline{\delta x} \cos(n, y)) do$$
$$- \int \left(\frac{\partial X_x}{\partial x} \delta x + \ldots + \frac{\partial X_y}{\partial x} \delta y + \frac{\partial X_y}{\partial y} \delta x \right) dk.$$

Setzt man aber diesen Ausdruck neben den Werten (2) und (3) für

$$\int \delta a'_a dk = \delta A_a \quad \text{und} \quad \int \delta a'_o do = \delta A_o$$

in (254) ein und berücksichtigt, daß die δx, δy, δz beliebig vorgeschrieben werden können, so gelangt man zu den Bedingungen (11) und (20) zurück.

Die erweiterte Formel (249) ist also die notwendige und hinreichende Bedingung für das mechanische Gleichgewicht des elastischen Systems.

§ 157. Die allgemeinen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen.

Was wir bisher erhalten haben, bildet nur eine Umgestaltung unserer Ausgangsformel. Es ist aber nach der Erfahrung höchst wahrscheinlich, daß, wie die Energiegleichung (248) eine allgemeine Bedeutung besitzt, weit über das spezielle Problem der elastischen Körper hinaus, analoges auch von den der Energiegleichung parallel gehenden Bedingungen (249) und (250) gilt.

Wir betrachten sie demgemäß als allgemein gültige Formeln für alle Fälle, wo keine anderen äußeren Einwirkungen stattfinden, als Arbeits- und Wärmezufuhr.

Dabei ist daran zu erinnern, daß E in diesen Gleichungen die innere Energie des Systems bezeichnet, die zwar im Zustande des Gleichgewichtes die gesamte Energie darstellt, aber beim Beginn der Bewegung, wo die (äußere) lebendige Kraft einen von Null verschiedenen Wert annimmt, sich von ihr unterscheidet.

Eine Stütze für die Zulässigkeit dieser Erweiterung kann man in dem Umstande sehen, daß sie mit der so fruchtbaren kinetischen Theorie der Materie, die alle Wärmevorgänge auf Bewegungen der kleinsten Teile zurückführt und somit auch die Zuführung oder Entziehung von Wärme als

Mitteilung oder Entnahme von Arbeit auffaßt, durchaus vereinbar ist. Hier bleibt man eben selbst bei Berücksichtigung der Wärmeerscheinungen durchaus auf mechanischem Gebiet. Es muß genügen auf diese Betrachtungsweise hingewiesen zu haben.

Die wichtigsten Anwendungen der allgemeinen Formeln (249) und (250) werden wir im folgenden Band besprechen; hier genügt es, auf einige allgemeine Folgerungen aufmerksam zu machen.

Wirken äußere Kräfte nicht, so folgt aus (249) und (250)

$$\delta E = \delta \Omega, \quad dE < \bar{d}\Omega, \tag{255}$$

und wenn wir das System als gleichförmig temperiert und die Wärmezuwendungen beide als auf umkehrbare Weise ausgeführt annehmen,

$$\delta E = \vartheta \delta H, \quad dE < \vartheta dH. \tag{256}$$

Die zweite Gleichung gilt übrigens auch, wenn die wirkliche Wärmezufuhr irreversibel stattfindet, wenn nur — was wir nach S. 289 annehmen dürfen — auch in dem geänderten Zustand dem System eine Entropie zukommt; denn in diesem Falle ist nach (243) $\bar{d}\Omega_i \leqq \vartheta dH$, die zweite Ungleichung bleibt also bestehen.

In Bezug auf diese Formeln sind zwei spezielle Fälle von besonderem Interesse.*)

Ist die Entropie H als unveränderlich vorgeschrieben, also sowohl δH als dH gleich Null, so gilt

$$\delta E = 0, \quad dE < 0; \tag{257}$$

die innere Energie E ist hiernach im Zustand des stabilen Gleichgewichtes ein Minimum, im Zustand des labilen ein Maximum.

Wird die innere Energie E des Systems konstant gehalten (wobei die Gesamtenergie (E) variieren kann), so ist

$$\delta H = 0, \quad dH > 0; \tag{258}$$

die Entropie H wächst beim Beginn der Veränderung und hat ein Maximum im Zustand des stabilen, ein Minimum im Zustand des labilen Gleichgewichtes. Das erste Resultat steht im nahen Zusammenhang mit dem in § 155 behandelten allgemeinen Satz für irreversible Veränderungen, denn die be-

*) Gibbs l. c.

ginnende Bewegung aus einem Zustand der Ruhe, der kein Zustand des Gleichgewichtes ist, gehört zu dieser Art von Vorgängen.

Ist die Temperatur ϑ unveränderlich, so gewinnen die Gleichungen (249) und (250) bei abermaliger Voraussetzung reversibler Wärmezuführung die Gestalt

(259) $$\delta(E - \vartheta H) = \bar{\delta} A, \quad d(E - \vartheta H) < \bar{d} A,$$

oder da nach (71) $E - \vartheta H = \Xi$ das erste thermodynamische Potential des Systems ist,

(260) $$\delta \Xi = \bar{\delta} A, \quad d\Xi < \bar{d} A.$$

Das Potential Ξ nimmt hier also vollständig die Stelle des mechanischen Potentials Φ in den Formeln (245) und (246) ein. Sind keine äußeren Kräfte da, oder sind die Nebenbedingungen derart, daß die Arbeit, für die wir nach (67) schreiben

(261) $$\bar{d} A = \Theta d\vartheta - \Sigma X_h dx_h,$$

verschwindet, so wird aus (259)

(262) $$\delta \Xi = 0, \quad d\Xi < 0.$$

$\bar{d} A$ verschwindet insbesondere, wenn mit ϑ auch die x_h unveränderlich sind; demgemäß ist das System bei vorgeschriebenen x_h und ϑ im stabilen Gleichgewicht, wenn Ξ ein Minimum, im labilen, wenn Ξ ein Maximum besitzt.

Für $\Theta = 0$ liefert (259) wegen (261)

$$\delta(E - \vartheta H + \Sigma X_h x_h) = + \Sigma x_h \delta X_h,$$
$$d(E - \vartheta H + \Sigma X_h x_h) < + \Sigma x_h dX_h,$$

oder bei Einführung des zweiten thermodynamischen Potentials $Z = E - \vartheta H + \Sigma X_h x_h$ auch

(263) $$\delta Z = \Sigma x_h \delta X_h, \quad dZ < \Sigma x_h dX_h.$$

Bei vorgeschriebenen X_h wird dies zu

(264) $$\delta Z = 0, \quad dZ < 0;$$

bei vorgeschriebenen X_h und ϑ ist also das System im stabilen Gleichgewicht, wenn Z ein Minimum, im labilen, wenn Z ein Maximum besitzt.

Von diesem Satz werden wir in dem folgenden Teil zahlreiche Anwendungen machen.

